



Organisation et ségrégation lors de la formation de nanoalliages d'AgCo étudiés par diffusion aux petits et aux grands angles et effet anomal

Asseline Lemoine

► To cite this version:

Asseline Lemoine. Organisation et ségrégation lors de la formation de nanoalliages d'AgCo étudiés par diffusion aux petits et aux grands angles et effet anomal. Autre. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2067 . tel-01371882

HAL Id: tel-01371882

<https://theses.hal.science/tel-01371882>

Submitted on 26 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

***ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX,
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS***

Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures
et Synchrotron SOLEIL

THÈSE présentée par :

Asseline LEMOINE

soutenance prévue le : **17 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Sciences des Matériaux**

**Organisation et ségrégation lors de la formation de
nanoalliages d'AgCo étudiés par diffusion aux petits et
aux grands angles et effet anomal**

THÈSE dirigée par :

Caroline ANDREAZZA-VIGNOLLE
Yves GARREAU

Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université Paris Diderot 7

RAPPORTEURS :

Bernard LEGRAND
Gilles RENAUD

Directeur de Recherche, CEA Saclay
Directeur de Recherche, CEA Grenoble

JURY :

Bernard CROSET
Véronique DUPUIS
Bernard LEGRAND
Gilles RENAUD
Pascal ANDREAZZA
Alessandro COATI
Caroline ANDREAZZA-VIGNOLLE
Yves GARREAU

Directeur de Recherche, INSP Paris, Président du jury
Directrice de Recherche, ILM Lyon
Directeur de Recherche, CEA Saclay
Directeur de Recherche, CEA Grenoble
Maître de Conférence, Université d'Orléans
Docteur, Synchrotron SOLEIL
Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université Paris Diderot 7

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en co-encadrement entre le laboratoire Interfaces, Confinements, Matériaux et Nanostructures (ICMN) et le synchrotron SOLEIL, et a bénéficié d'un financement de la région Centre dans le cadre d'un projet scientifique entre la région Centre et le synchrotron SOLEIL. Je remercie Sylvie Bonnamy, directrice de l'ICMN, et Jean Daillant, directeur du synchrotron SOLEIL, ainsi que l'ensemble du personnel de ces laboratoires pour leur accueil.

J'adresse mes remerciements aux membres du Jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté : Bernard Croset, directeur de recherche à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) et président du jury ; Bernard Legrand, directeur de recherche au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Saclay et rapporteur ; Gilles Renaud, directeur de recherche au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble et rapporteur ; Véronique Dupuis, directrice de recherche à l'Institut Lumière Matière de Lyon.

Je remercie Caroline Andreazza-Vignolle et Yves Garreau, qui ont été mes co-directeurs de thèse, pour leur investissement et leur grand soutien durant ces trois années. Je remercie également Pascal Andreazza et Alessandro Coati, encadrants de thèse, pour leur travail et leur aide précieuse au cours de ce projet. Je garderai de nombreux souvenirs pour ces moments de travail collectif enrichissants, aussi bien humainement que professionnellement.

Je remercie Zeinab Kataya pour ses travaux de thèse sur les nanoparticules AgCo qui ont précédé mon travail, son aide pour la prise en main des logiciels de simulation, et sa participation lors des expériences durant ma première année de thèse. Je remercie Cabrel Ngandjong, thésard avec qui j'ai partagé le bureau, pour nos discussions sur les nanoalliages et pour son soutien au quotidien. Je remercie aussi Joël Puibasset pour nos échanges scientifiques et son aide à la préparation de ma soutenance orale. Je tiens également à remercier Alina Vlad, Andrea Resta et Michèle Sauvage-Simkin pour leur expertise, leurs conseils et leur soutien au cours de ce travail. Je remercie Frédéric Picca pour son aide précieuse pour le traitement des données grâce au langage Python, sa disponibilité, et nos discussions. Je remercie les thésards Axel Wilson (actuellement post-doctorant), Venkatesan Dhanasekaran et Cynthia Fourmental pour nos échanges et notre entraide sur la ligne de lumière SixS. Un grand merci à Benjamin Voisin pour son investissement lors des semaines de préparation des expériences en rayonnement synchrotron. Tant d'agréables moments partagés avec vous tous.

Ce travail de thèse a aussi donné lieu à plusieurs collaborations. J'exprime mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont permis d'accéder aux instruments et aux outils numériques essentiels à la réalisation de mes travaux : Thierry Sauvage et Blandine Courtois du CEMTHI pour l'accès à l'accélérateur Van de Graaff et leur aide lors des mesures par RBS ; Jérôme Creuze de l'ICMMO et Christine Mottet du CINaM pour l'étude des structures d'équilibre des particules et le partage des modèles géométriques associés.

Je tiens à présenter un grand merci à mes collègues et amis (thésards, post-doctorants, ...) pour les moments quotidiens partagés, les sorties décentes, et leur soutien indispensable : Benoît Couturier, Marie-France Falzon, Mickael Gineys, Emilie Mathieu, David Pailly, Quentin Picard, Pierre Rifflet, Jimmy Nicolle, Daniella Nguemalieu Kouetcha, Jérôme Pirart, et Florian Olivier. Un grand merci à Nicole Nourry pour son dévouement, son aide et son soutien jour après jour, particulièrement lors de l'impression, de la reliure et de l'envoi du manuscrit, puis pour les préparatifs de la soutenance.

Un très grand merci à mes amis proches : ma cousine Anne-Sophie, Pauline, Catie et Benjamin pour avoir été présents durant toutes ces années, m'avoir soutenue, et accompagnée vers la réalisation de mes différents projets. Un très grand merci à Jérémie pour sa présence et son soutien au cours de ces derniers mois.

D'infinis remerciements à mes parents et mon frère pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans limite, et leur présence tout au long de ce travail de thèse et depuis toujours, puis pour mes nombreux projets futurs en construction et à venir : MERCI!!!

*« Vis comme si tu devais mourir demain,
apprends comme si tu devais vivre toujours »,
Gandhi*

Table des matières

Introduction générale	13
1 Les nanoparticules : des systèmes monométalliques aux nanoalliages	17
1.1 Introduction	19
1.2 Structure et morphologie des nanoparticules métalliques	20
1.2.1 Systèmes monométalliques : structures périodiques et non-périodiques	20
1.2.1.1 Géométries structurales périodiques	20
1.2.1.2 Géométries structurales non-périodiques	21
1.2.1.3 Rôle de la taille	23
1.2.1.4 Rôle de la nature chimique	24
1.2.1.5 Rôle de l'environnement	25
1.2.1.6 Rôle de la température	28
1.2.1.7 Bilan	31
1.2.2 Systèmes bimétalliques : vers un mélange ou une ségrégation des métaux	32
1.2.2.1 La configuration chimique : une compétition entre différents paramètres thermodynamiques	32
1.2.2.2 Facteurs influençant la configuration chimique	34
1.3 Etat de l'art des particules monométalliques de Co et d'Ag	44
1.3.1 Les nanoparticules de Co	44
1.3.1.1 Le Co à l'échelle du matériau massif	44
1.3.1.2 Etudes théoriques sur les nanoparticules de Co	44
1.3.1.3 Etudes expérimentales sur les nanoparticules de Co	47
1.3.2 Les nanoparticules d'Ag	53
1.3.2.1 L'Ag à l'échelle du matériau massif	53
1.3.2.2 Etudes théoriques sur les nanoparticules d'Ag	53
1.3.2.3 Etudes expérimentales sur les nanoparticules d'Ag	56
1.4 Etat de l'art du nanoalliage AgCo	62
1.4.1 Le système Cobalt-Argent	62
1.4.2 Etudes théoriques sur le nanoalliage AgCo	63
1.4.3 Etudes expérimentales sur le nanoalliage AgCo	68
1.4.4 Propriétés et applications du nanoalliage AgCo	75
1.4.4.1 Propriétés magnétiques	75
1.4.4.2 Propriétés optiques	76
2 Elaboration des nanoparticules et méthodes	79
2.1 Méthodes d'élaboration par voie physique	81
2.1.1 Dépôt agrégat par agrégat.	81
2.1.2 Dépôt atome par atome	82
2.1.3 Dépôt par évaporation thermique et condensation sous ultravide	82
2.1.3.1 Principes	82

2.1.3.2	Intérêts de la méthode	82
2.1.3.3	Les mécanismes de croissance d'un dépôt atome par atome	83
2.1.4	Dispositifs de croissance	87
2.1.4.1	Bâti ultra-vide de l'ICMN :	87
2.1.4.2	Bâti ultra-vide de la ligne SIXS (synchrotron SOLEIL) :	89
2.1.5	Préparation des échantillons	90
2.1.5.1	Les différents types de substrats et de dépôts.	90
2.1.5.2	Calibration des sources par RBS	91
2.1.5.3	Etalonnage du four par pyrométrie optique	93
2.2	La microscopie électronique en transmission	95
2.2.1	Imagerie en mode conventionnel	95
2.2.2	Imagerie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF)	97
2.3	Méthode de simulation numérique des nanoparticules libres AgCo	99
3	La diffusion non-anomale et la diffusion anomale des rayons X appliquées aux nanoparticules supportées.	103
3.1	Interactions rayons X - atome : le phénomène de diffusion	106
3.1.1	Cas d'une charge élémentaire libre	106
3.1.2	L'électron lié à l'atome : origine de la diffusion résonante	107
3.1.3	Absorption et fluorescence X	110
3.1.4	Le facteur de diffusion atomique	112
3.1.4.1	Le facteur de forme f_0	112
3.1.4.2	Les facteurs de diffusion anomale f' et f''	113
3.2	La diffusion des rayons X par une assemblée d'objets supportés	116
3.2.1	Amplitude diffusée, intensité diffusée et dimensions des objets diffusants	116
3.2.2	L'incidence rasante	118
3.3	La diffusion aux grands angles : organisation structurale des nanoparticules	120
3.3.1	Diffusion par des nanoparticules d'orientations aléatoires	120
3.3.2	Méthode d'analyse des spectres de diffusion des rayons X non-anomale aux grands angles.	122
3.3.2.1	Spécificités de la diffusion par des nanoparticules	122
3.3.2.2	Simulations de la diffusion des rayons X aux grands angles de nanoparticules	122
3.4	La diffusion anomale aux grands angles	132
3.4.1	Principe, intérêts, et difficultés d'analyse.	132
3.4.2	Détermination de la configuration chimique	133
3.4.2.1	Méthode 1 : Extraction des contributions des atomes "anomaux"	134
3.4.2.2	Méthode 2 : Extraction des facteurs de structure partiels	135
3.4.2.3	Exemple d'un modèle ségrégué : cœur-coquille	136
3.4.2.4	Méthode privilégiée pour l'analyse des données expérimentales	138
3.5	La diffusion aux petits angles : morphologie et organisation bidimensionnelle des nanoparticules	139
3.5.1	Géométrie des mesures GISAXS	140
3.5.2	Incidence rasante et théorie DWBA	141
3.5.3	Fonction d'interférence $S(q)$: modèle du paracristal 1D	142
3.5.4	Facteur de forme des nanoparticules : $F_p(q)$	144
3.5.4.1	Modèle de la sphère tronquée	144
3.5.4.2	Effet de la taille des objets	144
3.5.4.3	Effet de la distribution en taille des objets	144
3.5.4.4	Configuration chimique : particules bimétalliques alliées et ségréguées	148

3.5.5	Procédure d'analyse des mesures GISAXS	153
3.6	Expériences de diffusion anormale des rayons X en rayonnement synchrotron	155
3.6.1	Dispositif expérimental de la ligne de lumière SixS	155
3.6.1.1	Les principaux composants optiques	155
3.6.1.2	Diffractomètres et détecteurs	159
3.6.1.3	Mesure de l'intensité diffusée aux petits angles	160
3.6.1.4	Mesure de l'intensité diffusée aux grands angles	161
3.6.2	Mise en œuvre expérimentale de la diffusion anormale des rayons X	168
3.6.2.1	Conditions de mesures des différentes expériences (énergies et détecteurs).	168
3.6.2.2	Calibration du monochromateur	168
3.6.2.3	Choix des énergies au seuil du Co	169
3.6.2.4	Détermination de l'angle critique et choix de l'angle d'incidence	171
3.6.3	Mesures A-GIWAXS : normalisation des données et méthode d'analyse	172
3.6.3.1	Les différents phénomènes dépendant de l'énergie du rayonnement incident	173
3.6.3.2	Méthode d'analyse : extraction des contributions des atomes anomaux	177
4	Etudes expérimentales du système AgCo	185
4.1	Liste des échantillons AgCo	190
4.2	Croissance des nanoparticules AgCo à RT	191
4.2.1	Croissance par dépôts successifs : Ag/Co	191
4.2.1.1	Croissance des cœurs monométalliques de Co	191
4.2.1.2	Dépôt d'atomes d'Ag sur les cœurs de Co : ❶ Ag _{0,4} /Co _{0,6}	195
4.2.1.3	Configuration chimique des nanoparticules Ag _{0,4} /Co _{0,6} (2 nm)	201
4.2.2	Croissance par dépôts simultanés : Ag&Co	202
4.2.2.1	Croissance des nanoparticules : ❷ Ag _{0,4} &Co _{0,6}	202
4.2.2.2	Rôle du mode de croissance : ❷ Ag _{0,4} &Co _{0,6} vs ❶ Ag _{0,4} /Co _{0,6}	205
4.2.3	Croissance par dépôts successifs : Co/Ag	207
4.2.3.1	Croissance des cœurs monométalliques d'Ag : (❸ Ag)	207
4.2.3.2	Dépôt d'atomes de Co sur les cœurs d'Ag : ❹ Co _{0,8} /Ag _{0,2} et ❸ Co _{0,8} /Ag _{0,2}	210
4.2.3.3	Configuration chimique des nanoparticules Co/Ag (<3.5 nm) :	221
4.2.3.4	Rôle de la taille des cœurs d'Ag : ❺ Co _{0,7} /Ag _{0,3}	222
4.2.3.5	Rôle du mode de croissance : ❻ Ag _{0,2} &Co _{0,8} vs ❸ Co _{0,8} /Ag _{0,2}	226
4.2.4	Bilan : Croissance et configuration chimique des nanoparticules AgCo	229
4.3	Recuits thermiques des nanoparticules AgCo	233
4.3.1	Recuit des nanoparticules Co/Ag	235
4.3.1.1	Cas de l'échantillon ❺ Co _{0,7} /Ag _{0,3}	235
4.3.1.2	Cas de l'échantillon ❸ Co _{0,8} /Ag _{0,2}	242
4.3.2	Rôle du mode de croissance lors du recuit : ❻ Ag _{0,2} &Co _{0,8} vs ❸ Co _{0,8} /Ag _{0,2}	249
4.3.3	Recuit des nanoparticules Ag/Co : ❶ Ag _{0,4} /Co _{0,6}	252
4.3.4	Bilan : effet du recuit sur la configuration chimique des nanoparticules AgCo	257
	Conclusion et perspectives	259
	Annexes	263
	A Structures cristallographiques ordonnées	265

B	Corrections géométriques des mesures GIWAXS avec le détecteur ponctuel	267
C	Corrections géométriques des mesures GIWAXS avec le détecteur bidimensionnel	271

Glossaire

AES : Auger Electron Spectroscopy

A-WAXS : Anomalous Wide Angle X-ray Scattering

A-SAXS : Anomalous Small Angle X-ray Scattering

A-GIWAXS : Anomalous Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering

A-GISAXS : Anomalous Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering

DM : Dynamique Moléculaire

COh : Cuboctaèdre

cc : cubique centré

cfc (/ **fcc**) : cubique faces centrées (face centered cubic)

Dh : Décaèdre

DFT : Density Functional Theory

EDX : Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

EFTEM : Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

FM : Ferromagnétique

GIWAXS : Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering

GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field imaging

hcp : hexagonal close-packed (empilement hexagonal compact)

HRTEM : High-Resolution Transmission Electron Microscopy

Ih : Icosaèdre

LEED : Low Energy Electron Diffraction

MC : Monte Carlo

RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry

RT : Room Temperature

SAXS : Small Angle X-ray Scattering

SEM : Scanning Electron Microscopy

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

STM : Scanning Tunneling Microscopy

TEM : Transmission Electron Microscopy

TOh : Truncated Octahedron

TEY : Total Electron Yield

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

WAXS : Wide Angle X-ray Scattering

Nomenclature des échantillons

A&B : nanoparticules bimétalliques AB élaborées par dépôts simultanés des métaux A et B

B/A : nanoparticules bimétalliques AB élaborées par dépôts successifs du métal A puis du métal B

Introduction générale

Généralités et contexte scientifique

Depuis la découverte de l'émergence de propriétés physico-chimiques particulières de certains matériaux sous forme d'objets de dimensions nanométriques, les nanoparticules¹ suscitent un intérêt scientifique grandissant, et sont l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées.

A taille réduite, les effets de confinement, couplés au rôle essentiel des sites de surface qui deviennent prédominants, ont permis le développement de matériaux innovants dans divers domaines des nanotechnologies. Par exemple, un métal inerte à l'état massif tel que l'or se révèle un catalyseur efficace pour l'oxydation du monoxyde de carbone sous forme de particules d'un diamètre inférieur à 5nm [1], si bien qu'elles sont utilisées en tant qu'agents de purification des vapeurs toxiques de CO des masques à gaz des sapeurs-pompiers [2]. De même, l'exaltation de l'aimantation des métaux ferromagnétiques à l'échelle nanométrique, comme le fer et le cobalt, est exploitée pour l'élaboration de dispositifs en spintronique, ou pour le codage magnétique [3], ainsi que dans le cadre d'applications biomédicales en tant qu'agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique [4], ou qu'agents actifs de ciblage pour le traitement des cancers par hyperthermie [5].

En outre, l'association de deux métaux de nature chimique différente sous forme de nanoalliages a aussi démontré la possibilité de stabiliser, d'accroître, ou de conjuguer les propriétés physico-chimiques souhaitées grâce à l'élaboration de nanoparticules bimétalliques [6]. Il est par exemple possible de stabiliser l'aimantation de nanoparticules magnétiques grâce à l'apport d'un second métal, comme pour les nanoalliages FePt et CoPt qui présentent une anisotropie magnétique plus élevée que les particules ferromagnétiques composées uniquement de Co ou de Fe [7]. Il est également possible d'accroître les propriétés optiques intrinsèques de deux métaux nobles en les associant à l'état de nanoalliage comme c'est par exemple le cas pour le système AgAu [8]. Enfin, l'élaboration des nanoalliages à partir de métaux qui possèdent des caractéristiques différentes permet de coupler leurs propriétés et d'élargir leurs domaines d'application. A ce titre, les nanoalliages cœur-coquille AuNi et AgCo sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés magnéto-optiques [9] et magnéto-catalytiques [10].

Néanmoins, la maîtrise et l'optimisation de telles propriétés nécessitent des recherches fondamentales préalables. En effet, les propriétés des nanoparticules sont principalement gouvernées par la structure électronique de celles-ci, et sont donc fonction de nombreux paramètres. Indépendamment de la nature chimique des atomes, elles sont d'abord gouvernées par la taille, la morphologie, et l'organisation atomique structurale des nanoparticules. Ainsi, la résonance plasmon des nanoparticules d'Ag est ajustable sur une large gamme de longueurs d'onde avec la taille des objets [11]. Dans le cas de particules bimétalliques cœur-coquille constituées d'une coquille d'Ag, c'est l'épaisseur de la coquille qui détermine les paramètres de résonance plasmon. Des études ont également démontré le rôle

1. La définition des différents objets présentés dans cette partie introductive, comme les nanoparticules et les nanoalliages, est explicitée dans le chapitre 1.

de l'organisation structurale, et en particulier de l'arrangement atomique des facettes des nanoparticules sur leurs propriétés catalytiques [12]. En outre, dans le cadre de l'étude des nanoalliages, les propriétés des objets dépendent également de la composition chimique, et de l'état de mélange des métaux, ou de leur ségrégation. En fonction des paramètres thermodynamiques des couples de métaux considérés, diverses configurations chimiques sont possibles. Certains systèmes bimétalliques forment des nanoparticules alliées typiques d'une solution solide désordonnée ou ordonnée, alors que d'autres présentent des ségrégations chimiques. Elles peuvent être de configuration cœur-coquille, ou bien "onion-like" sous forme de multi-couches monométalliques concentriques, ou même présenter une séparation de phase complète sous forme de particules Janus [13]. De nombreux travaux ont souligné le rôle essentiel de la configuration chimique sur les propriétés des nanoparticules bimétalliques, tel que la résonance plasmonique du nanoalliage AgCu qui s'effondre significativement si le métal noble n'occupe pas l'ensemble des sites de surface de la particule sous forme de coquille [14]. En revanche, une configuration du type alliage ordonné garantit des propriétés magnétiques supérieures à celles d'une configuration cœur-coquille pour des nanoparticules de CoPt [15].

Enfin, la structure et la configuration chimique des nanoalliages dépendent aussi de la méthode d'élaboration (voie physique, voie chimique,...), des conditions expérimentales (température, pression, cinétique de croissance,...) et de leur environnement (nanoparticules en solution colloïdale, enterrées dans une matrice, supportées sur substrat,...). Ces différents paramètres peuvent piéger les particules dans des états métastables, et conduire à des configurations aussi diverses qu'inattendues, en comparaison des prédictions théoriques.

L'étude fondamentale de la structure des nanoalliages est complexe. Elle nécessite une synergie de travaux théoriques et expérimentaux, qui sont chacun face à des défis majeurs. Les théoriciens affinent constamment leurs modèles, dans le but de prendre en considération un nombre toujours croissant de paramètres, afin de s'approcher au mieux des conditions d'élaboration des expérimentateurs, et prédire les configurations les plus probables. Les expérimentateurs améliorent en permanence les limites de résolution des méthodes de caractérisation expérimentale, et en développent de nouvelles, afin d'étudier les mécanismes de croissance, la structure, et les propriétés physico-chimiques des nanoalliages, à cette échelle ultime [16]. Ces méthodes, qui doivent s'adapter aux faibles quantités de matière étudiées, et permettre si possible d'effectuer des mesures couplées, in-situ et en temps réel, sous différentes conditions expérimentales et environnementales, sont à l'origine d'équipements de pointe basés sur des techniques plus ou moins destructives. Par exemple, les microscopies en champ proche optique, à effet tunnel [17], et électronique [18], ou encore les spectroscopies d'absorption et de diffusion des rayons X et de neutrons sont des techniques appropriées [19]. A ce titre, les grands instruments, tels que les synchrotrons qui génèrent des faisceaux de rayons X intenses, brillants, et ajustables en longueur d'onde sont particulièrement exploités afin de sonder la structure des nanoparticules, et d'étudier leurs propriétés [20].

Positionnement, motivations, et objectifs du travail de thèse

C'est dans ce contexte de recherche fondamentale d'élaboration de nanoalliages aux propriétés innovantes, et de développement expérimental de méthodes de caractérisation structurale des nanoparticules, que s'inscrit ce travail de thèse de doctorat effectué en collaboration entre l'unité mixte de recherche ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) à Orléans, et la ligne de lumière SixS (Surfaces Interfaces X-ray Scattering) au Synchrotron SOLEIL.

L'étude se concentre sur le système bimétallique AgCo dont les métaux sont totalement immiscibles à l'état massif. Le diagramme de phase de ce système rend alors difficile l'éventualité d'un couplage des propriétés physico-chimiques de l'Ag avec le Co sous forme de matériaux massifs. Néanmoins, la possibilité d'élaborer des nanoparticules bimétalliques, où coexisteraient les deux métaux grâce aux effets de confinement et de contraintes qui se manifestent à taille réduite, est à l'origine de l'intérêt scientifique porté sur ce système [21], [22]. En outre, les travaux théoriques réalisés sur de telles particules bimétalliques indiquent une diversité de configurations structurales et chimiques possibles, qui sont majoritairement fonction de la taille, de la composition, et de la température, ce qui démontre la complexité de la détermination du diagramme de phase pour ce nanoalliage.

L'intérêt de ce travail de thèse expérimental est alors d'étudier le rôle de différents paramètres, tels que la taille, la composition, et la cinétique de croissance, sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux dans les nanoparticules bimétalliques d'AgCo, supportées sur un substrat amorphe, dans une gamme de taille de 2 à 7 nm. Il s'agit donc de différencier les structures et les configurations chimiques qui sont stabilisées pour des raisons cinétiques (mode de croissance : dépôts simultanés des métaux, dépôts successifs, vitesse de dépôt, ...) ou par des effets de support (mouillage des métaux, processus de diffusion, sites de nucléation, ...), de celles obtenues pour des raisons purement énergétiques qui sont liées aux interactions entre atomes, et qui sont gouvernées par les énergies de cohésion, les énergies de surface, et la taille relative des métaux. Les premières sont des configurations hors équilibre qui sont susceptibles d'évoluer avec le temps (vieillessement), alors que les secondes sont des configurations d'équilibre et sont donc stables.

Les nanoparticules sont élaborées par voie physique selon une méthode d'évaporation/condensation sous ultravide qui garantit l'obtention d'une population monodisperse, avec un contrôle de la dimension et de la composition des objets, et qui permet d'effectuer des croissances de particules par dépôts successifs ou simultanés des métaux.

Afin d'étudier les mécanismes de croissance, la structure, et la configuration chimique des nanoparticules, une grande partie de ce travail expérimental a consisté à mettre en oeuvre, et optimiser, une méthode de caractérisation sélective chimiquement, et adaptée aux faibles quantités de matière : la diffusion anormale des rayons X. Cette méthode non destructive permet d'effectuer des mesures in-situ et en temps réel au cours de la croissance des nanoparticules et de leur traitement thermique. En outre, le couplage de la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles, en géométrie d'incidence rasante (GISAXS et GIWAXS), fournit des informations sur l'organisation structurale des particules, ainsi que sur leur morphologie et leur organisation bidimensionnelle sur le substrat. Enfin, la détermination de l'état de mélange, ou de ségrégation des métaux nécessite de dissocier les contributions des différents éléments chimiques au signal de diffusion. Il est donc intéressant d'exploiter l'accordabilité en longueur d'onde du rayonnement synchrotron, et d'effectuer ces mesures de diffusion en condition Anormale (A-GISAXS et A-GIWAXS) en travaillant à une énergie proche d'un seuil d'absorption d'un des deux métaux. Cette condition garantit une sélectivité chimique du signal de diffusion, essentielle à la détermination de la configuration chimique des nanoparticules. De plus, les configurations d'équilibre obtenues à partir des simulations Monte Carlo [23],

[24] pour le système AgCo en fonction de la taille et de la composition des particules permettent de mieux appréhender les configurations chimiques et structurales les plus probables pour ce système, et de simuler les mesures GIWAXS pour les confronter aux mesures expérimentales. Ces analyses structurales sont également complétées par des mesures de microscopie électronique en transmission réalisées ex-situ. Les différents modes d'imagerie employés (conventionnel, HAADF) fournissent des informations locales complémentaires sur la morphologie, la densité et la configuration chimique des nanoparticules. Dans le cadre d'objets de si petite taille, et des faibles quantités de matière sondées, la difficulté de l'acquisition des mesures et les limites de résolution des différentes méthodes de caractérisation sont telles qu'il est essentiel de coupler différentes techniques, et de confronter l'ensemble des informations afin de déterminer l'état des nanoparticules.

Ce travail complète les études précédentes réalisées entre autres sur le système AgCo dans le cadre des thèses de doctorat d'Hocine Khelfane (2012) [25] et de Zeinab Kataya (2013) [26]. Les nanoparticules de ces travaux étaient caractérisées ex-situ post-élaboration, révélant dans certains cas la présence de CoO suite à une exposition à l'air ambiant. Le rôle de l'oxydation du Co sur la structure du nanoalliage AgCo pourra donc être discuté grâce à la comparaison des échantillons oxydés et des échantillons caractérisés in-situ, lors de leur élaboration sous ultra-vide, dans le cadre de cette thèse.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre, essentiellement bibliographique, traite du rôle de la réduction de taille sur l'organisation structurale des nanoparticules, et de l'émergence d'arrangements atomiques non-périodiques à cette échelle, ainsi que des notions de configuration chimique et de diagramme de phase, associées à l'étude des nanoalliages. La fin du chapitre propose un état de l'art sur les propriétés structurales et physico-chimiques des nanoparticules monométalliques Ag et Co puis du nanoalliage AgCo. Le deuxième chapitre détaille d'abord la méthode d'élaboration des nanoparticules, les processus de croissance associés, puis les différents types d'échantillon réalisés. Ensuite, les apports de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford pour la détermination des quantités de matière, des différents modes d'imageries en microscopie électronique pour la détermination de la morphologie, de la densité, et de la configuration chimique des particules, et les modèles de simulations Monte Carlo utilisés sont présentés. Le troisième chapitre est consacré à la diffusion des rayons X qui est la méthode d'analyse au cœur de ce travail de thèse de doctorat. La diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en géométrie d'incidence rasante est présentée. Ensuite, l'intérêt de la diffusion anormale aux grands angles pour l'étude des nanoalliages, et les informations théoriquement accessibles sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux dans les nanoparticules bimétalliques sont explicités. Enfin, la mise en oeuvre expérimentale de la technique pour l'étude des nanoalliages supportés, ainsi que les précautions expérimentales nécessaires et la procédure d'analyse des mesures de diffusion anormale développée pour l'extraction d'informations quantitatives sont exposées. Le chapitre quatre présente l'ensemble des résultats obtenus lors des différentes études réalisées sur les nanoparticules AgCo supportées sur un substrat amorphe. La première partie est une étude sur le rôle du mode de croissance, de la taille des objets, et de la composition pour de faibles compositions en Ag (20% à 40%) sur les évolutions de la morphologie, de la structure, et de la configuration chimique des agrégats AgCo au cours de la croissance. La seconde partie permet d'étudier les effets liés à l'apport de mobilité atomique par des recuits thermiques sur d'éventuelles transitions morphologiques, structurales, et de configurations chimiques des nanoparticules. Cet ensemble de résultats est enfin mis en perspective avec la littérature, notamment celle présentée dans l'état de l'art du chapitre 1.

Chapitre 1

Les nanoparticules : des systèmes monométalliques aux nanoalliages

Sommaire

1.1	Introduction	19
1.2	Structure et morphologie des nanoparticules métalliques	20
1.2.1	Systèmes monométalliques : structures périodiques et non-périodiques	20
1.2.1.1	Géométries structurales périodiques	20
1.2.1.2	Géométries structurales non-périodiques	21
1.2.1.3	Rôle de la taille	23
1.2.1.4	Rôle de la nature chimique	24
1.2.1.5	Rôle de l'environnement	25
1.2.1.6	Rôle de la température	28
1.2.1.7	Bilan	31
1.2.2	Systèmes bimétalliques : vers un mélange ou une ségrégation des métaux	32
1.2.2.1	La configuration chimique : une compétition entre différents paramètres thermodynamiques	32
1.2.2.2	Facteurs influençant la configuration chimique	34
1.3	Etat de l'art des particules monométalliques de Co et d'Ag	44
1.3.1	Les nanoparticules de Co	44
1.3.1.1	Le Co à l'échelle du matériau massif	44
1.3.1.2	Etudes théoriques sur les nanoparticules de Co	44
1.3.1.3	Etudes expérimentales sur les nanoparticules de Co	47
1.3.2	Les nanoparticules d'Ag	53
1.3.2.1	L'Ag à l'échelle du matériau massif	53
1.3.2.2	Etudes théoriques sur les nanoparticules d'Ag	53
1.3.2.3	Etudes expérimentales sur les nanoparticules d'Ag	56
1.4	Etat de l'art du nanoalliage AgCo	62
1.4.1	Le système Cobalt-Argent	62
1.4.2	Etudes théoriques sur le nanoalliage AgCo	63
1.4.3	Etudes expérimentales sur le nanoalliage AgCo	68
1.4.4	Propriétés et applications du nanoalliage AgCo	75
1.4.4.1	Propriétés magnétiques	75
1.4.4.2	Propriétés optiques	76

1.1 Introduction

Les nanoparticules sont des objets tri-dimensionnels, constitués d'une dizaine à quelques milliers d'atomes, dont la taille est inférieure à 100nm. Expérimentalement, les nanoparticules peuvent être élaborées par le biais de diverses méthodes, aussi bien par voie chimique que par voie physique. Ces méthodes se distinguent en deux grandes catégories. Les méthodes dites "top-down" qui consistent à réduire la taille de matériaux massifs jusqu'à l'obtention d'objets de taille nanométrique, et les méthodes dites "bottom-up" qui permettent de former des nanoparticules grâce à l'apport successif d'atomes individuels, de molécules, ou de petits amas d'atomes, s'agrégeant entre eux. Chaque méthode possède ses avantages et ses inconvénients, si bien que celle employée est avant tout choisie en fonction des propriétés physico-chimiques recherchées, et des applications nanotechnologiques envisagées, mais aussi en fonction des quantités de matière nécessaires, et de l'adaptation plus ou moins aisée à une production industrielle à faibles coûts. Quelle que soit la méthode utilisée, il est nécessaire que cette dernière permette un bon contrôle de la taille, et de la forme des nanoparticules, afin de garantir l'élaboration d'une population monodisperse qui est essentielle au contrôle des propriétés physico-chimiques de ces objets.

Dans le cadre des méthodes de synthèse par voie chimique, l'usage d'espèces stabilisantes telles que des ligands, des micelles, ou tous autres surfactants, associé aux choix des conditions expérimentales comme la concentration des solutions colloïdales, le pH, ou la température, permettent parfois d'imposer la morphologie souhaitée aux nanoparticules par le biais de blocages cinétiques bien maîtrisés, et d'obtenir des populations de particules avec une très faible dispersion en taille. Certaines méthodes d'élaboration par voie physique permettent aussi un bon contrôle de la taille et de la dispersion en taille des objets mais elles sont plus coûteuses. Néanmoins, si les particules élaborées par voie chimique sont stables en solution colloïdale, et particulièrement adaptées aux applications de nanobiotechnologies, il n'est pas toujours possible de les exploiter dans des dispositifs qui nécessitent qu'elles soient dispersées et séchées sur un support comme en nanoélectronique. En effet, il est difficile de disperser les nanoparticules de façon homogène sur un substrat, puis d'éliminer les agents chimiques présents sur leur surface sans altérer les nanoparticules et tout en évitant leur agglomération. Les méthodes d'élaboration par voie physique garantissent un meilleur contrôle de l'organisation bidimensionnelle et structurale des nanoparticules supportées sur un substrat, ou enterrées dans des matrices. Certaines de ces méthodes par voie physique seront détaillées au chapitre 2, et confrontées à la méthode choisie dans le cadre de cette étude.

Face à cette diversité de méthodes expérimentales d'élaboration, et de l'éventail des possibilités structurales et morphologiques des nanoparticules ainsi obtenues, il est essentiel de comprendre le rôle de paramètres tels que la taille, la cinétique de croissance, la température, et l'environnement, sur ces structures, dans le but de prédire la configuration d'équilibre la plus probable, puis les propriétés physico-chimiques qui lui sont associées.

1.2 Structure et morphologie des nanoparticules métalliques

A l'échelle nanométrique, la dimension finie des objets affecte le bilan énergétique des systèmes, et peut conduire à des arrangements atomiques différents de ceux des cristaux macroscopiques, en raison de deux phénomènes majeurs [27]. D'une part, plus la taille des objets diminue, plus la proportion de sites atomiques de surface augmente, si bien que le rôle des atomes localisés en surface des nanoparticules devient prédominant. La coordinence atomique moyenne des nanoparticules est alors inférieure à celle des matériaux massifs. D'autre part, le confinement des atomes au sein des particules crée un champ de contraintes, et provoque une contraction des distances interatomiques radiales, de la surface vers le cœur de la particule. Ces effets conduisent à la formation de nanoparticules avec une géométrie sphérique facettée, et une diversité d'arrangements atomiques aussi bien périodiques que non-périodiques. Ces géométries ni strictement cristallines, ni amorphes, sont sans équivalent dans les matériaux massifs.

1.2.1 Systèmes monométalliques : structures périodiques et non-périodiques

Les structures géométriques issues des modélisations sont fondées sur la minimisation de l'énergie totale E_{tot} des nanoparticules. Cette énergie est la somme de son énergie de surface E_S , et de son énergie de volume E_V ($E_{tot}=E_S + E_V$). Pour les matériaux massifs, la faible proportion d'atomes de surface est telle que la structure thermodynamiquement stable résulte de la réduction de l'énergie de volume E_V . En revanche, dans le cas des nanoparticules, le nombre de sites de surface est non négligeable, si bien que la structure d'équilibre correspond à un compromis entre la minimisation de l'énergie de surface et de l'énergie de volume. La minimisation de l'énergie de surface nécessite de maximiser la coordinence moyenne des atomes de surface pour diminuer le coût énergétique associé à la rupture d'une liaison atomique, et la minimisation de l'énergie de volume nécessite un empilement atomique le plus compact possible. Le compromis de ces différentes contraintes est tel que les structures les plus stables sont finalement des sphères facettées, dont les troncatures de surface permettent de maximiser le nombre et l'aire des facettes de plus haute coordinence. Ces critères sont à l'origine des géométries structurales présentées ci-après.

1.2.1.1 Géométries structurales périodiques

Les structures géométriques des nanoparticules d'organisation cristalline périodique sont des polyèdres, prédits par le théorème de Wulff [28], qui respectent la relation de Miller [29] :

$$\frac{S_{hkl}\sigma_{hkl}}{H_{hkl}} = \text{constante}, \quad (1.1)$$

tel que S_{hkl} est l'aire de la facette tronquée dans la direction (hkl), σ_{hkl} la tension de surface d'une telle facette, et H_{hkl} la distance de la facette par rapport au centre du polyèdre.

Ce polyèdre d'équilibre est obtenu à partir de troncatures d'un cristal infini, fondé sur une organisation cristalline donnée. Les types de facettes créées en surface sont fonction de la maille cristalline initiale, de la taille du polyèdre, et permettent de minimiser les angles de troncatures afin de s'approcher d'une forme sphérique.

L'octaèdre tronqué

Dans le cas des nanoparticules métalliques, la minimisation de l'énergie de surface favorise les arrangements atomiques qui présentent des empilements compacts, soit majoritairement de type cubiques faces centrées (fcc). Le polyèdre de Wulff associé est l'octaèdre tronqué (TOh). Sa géométrie repose sur une structure octaédrique, constituée de deux pyramides à base carrée, qui présentent des facettes denses de type (111). Cependant, les angles obtus de l'octaèdre ne permettent pas de respecter le critère de Miller. Afin de rendre la nanoparticule plus isotrope, et minimiser l'énergie du système, des troncatures supplémentaires de type (100) sont nécessaires au niveau des sommets et le long des arêtes de l'octaèdre. L'octaèdre tronqué possède alors 8 facettes denses (111), et 6 facettes (100) (Figure 1.1).

Le cuboctaèdre

Le cuboctaèdre (COh) est construit à partir d'un empilement de couches successives qui conduit à des troncatures différentes de celles du TOh. Le cuboctaèdre possède également 8 facettes denses de type (111), et 6 facettes (100) (Figure 1.1). Néanmoins, la construction couche par couche, qui le rend plus sphérique que l'octaèdre, diminue le ratio des aires des surfaces des facettes (111) par rapport à celles des facettes (100). Le cuboctaèdre présente donc une coordinence moyenne plus faible, si bien qu'à taille comparable, il est moins stable que l'octaèdre tronqué.

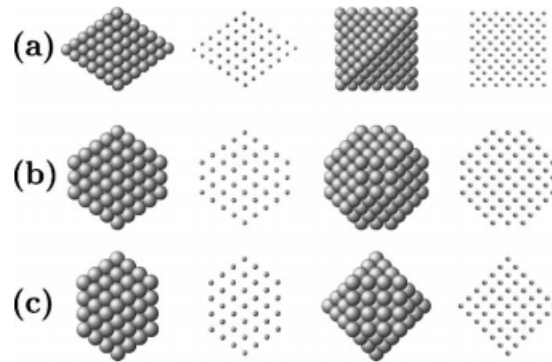


FIGURE 1.1 – Nanoparticules cubiques faces centrées : (a) octaèdre ; (b) octaèdre tronqué ; (c) cuboctaèdre. Les structures sont montrées selon quatre vues : vue de face, projection correspondante, vue de côté, et sa projection associée [30]

Cependant, ces polyèdres de Wulff construits sur la base d'un cristal parfait infini, et qui présentent une organisation atomique périodique, possèdent une énergie de surface qui croît rapidement dès lors que leur taille devient supérieure à celle de particules constituées de quelques centaines d'atomes. D'autres géométries de nanoparticules, construites sur une organisation atomique non-périodique, deviennent alors plus stables.

1.2.1.2 Géométries structurales non-périodiques

Ces géométries structurales non-périodiques favorisent la formation d'un plus grand nombre de facettes denses (111), qui permettent de minimiser davantage l'énergie de surface du système. Ces structures consistent en un assemblage d'un ensemble de tétraèdres dont l'organisation atomique de base repose sur une maille de type cubique faces centrées. Cependant, un tel assemblage conduit

à des géométries présentant des axes de symétrie d'ordre cinq. Étant donné qu'aucun polyèdre fermé, d'organisation atomique périodique, ne peut être construit à partir d'une symétrie cinq, une désorganisation locale de l'arrangement atomique est nécessaire afin de remédier aux défauts de fermeture d'une telle symétrie. Les géométries possibles sont alors constituées d'un assemblage non-périodique d'atomes, qui engendre des distorsions des distances interatomiques par rapport à celles du réseau cristallin cubique faces centrées.

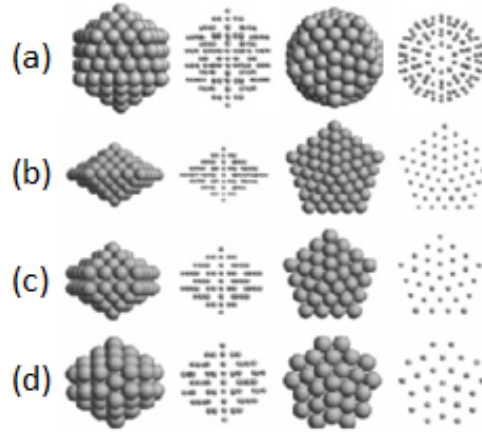


FIGURE 1.2 – Nanoparticules non cristallines : (a) icosaèdre de Mackay, (b) décaèdre régulier, (c) décaèdre de Ino, (d) décaèdre de Marks. Les structures sont montrées selon quatres vues : vue de face, projection correspondante, vue de côté, et sa projection associée [30].

L'icosaèdre

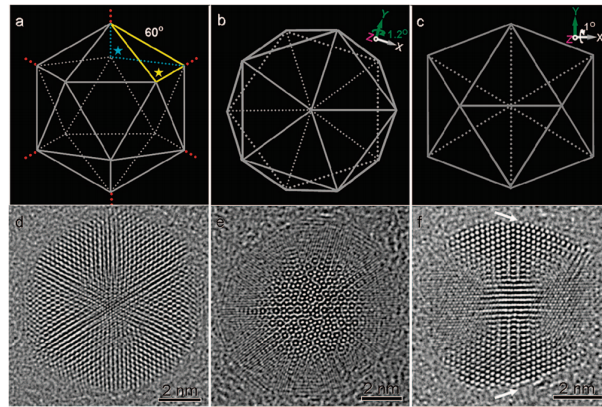


FIGURE 1.3 – Modèles géométriques et images HRTEM de nanoparticules de Fe icosaédriques selon différentes orientations : (a) et (d) axe de symétrie 3, (b) et (e) axe de symétrie 5, (c) et (f) axe de symétrie 2 [31].

L'icosaèdre (Ih) est constitué de couches concentriques d'atomes (Figure 1.2 (a)), telles que les distances interatomiques intracouches sont dilatées de cinq pour cent par rapport aux distances intercouches. Ces distorsions structurales sont à l'origine d'un gradient de contraintes conséquent

selon la direction radiale des nanoparticules. Les sites au cœur sont soumis aux plus fortes compressions, si bien que la formation de lacunes, préférentiellement en position centrale, permet de relaxer davantage la structure. L'icosaèdre possède la plus faible énergie de surface en raison de ses 20 facettes (111) denses, mais son énergie de volume croît rapidement avec le nombre d'atomes qui la composent du fait des contraintes internes. Expérimentalement, des nanoparticules métalliques icosédriques ont été observées (Figure 1.3), et elles présentent un profil de distances interatomiques intercouches contractées par rapport au réseau fcc massif en raison des contraintes associées à cette géométrie structurale [32], [33].

Le décaèdre

Le décaèdre (Dh) est formé de deux pyramides pentagonales, liées entre elles par une même base, et chacune constituée d'un assemblage de cinq tétraèdres. Cette géométrie permet d'obtenir une énergie de volume un peu plus faible que celle de l'icosaèdre, en raison d'une meilleure compacité, mais une énergie de surface plus grande puisqu'il possède seulement 10 facettes (111) (Figure 1.2). Les distorsions structurales présentes au sein de cette géométrie non-périodique induisent une distance interatomique moyenne plus faible que l'organisation cristalline fcc. En outre, il existe d'autres formes de nanoparticules décaédriques avec davantage de troncatures de surface (décaèdre de Ino, cf. Figure 1.2 (c)), ou même des facettes réentrantes (décaèdre de Marks, cf. figure 1.2 (d)), qui permettent de réduire l'énergie de surface du système, et d'assurer une meilleure stabilité thermodynamique du décaèdre.

Expérimentalement, l'ensemble de ces géométries non-périodiques ont bien été observées. Néanmoins, ces nanoparticules présentent généralement des défauts structuraux, tels que des lacunes ponctuelles, des fautes d'empilement localisées, ainsi que des dislocations étendues sous forme de mâcles. Les nanoparticules sont alors dites "multi-mâclées" ou "multi-twinned" (Figure 1.4). Leurs défauts résultent de l'accommodation de l'arrangement atomique dans le but de remédier aux difficultés de fermeture de ces géométries qui présentent une symétrie cinq.

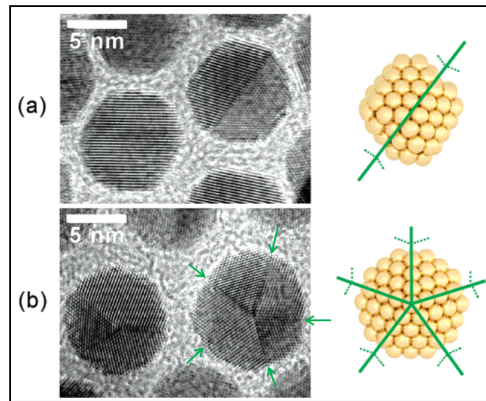


FIGURE 1.4 – Images HRTEM de nanoparticules d'au : (a) multi-mâclée à droite, et monocristalline à gauche. (b) NPs d'au de type décaèdres de Mackay (facettes réentrantes) orientées selon leur axe de symétrie 5 [34].

1.2.1.3 Rôle de la taille

Selon la taille des nanoparticules, le ratio $\frac{E_S}{E_V}$ est modifié, si bien que la géométrie structurale évolue pour maintenir le système dans l'état de plus faible énergie. Dans l'hypothèse de nanoparti-

cules libres, l'ensemble des simulations numériques, fondées sur différents types de potentiels interatomiques, démontrent que pour des tailles inférieures à quelques centaines d'atomes, les géométries structurales non-cristallines sont plus favorables énergétiquement puisqu'elles possèdent une énergie de surface faible. Leurs nombreuses facettes (111) assurent une coordinence moyenne de leurs atomes de surface plus élevée que celle des structures périodiques. Cependant, lorsque la taille des objets augmente, l'énergie de volume des structures non-périodiques s'accroît rapidement, puisque leurs troncatures ne permettent pas la meilleure compacité. Ainsi, le gain énergétique de surface ne suffit plus à compenser les pertes énergétiques de volume. Les géométries périodiques plus sphériques sont donc favorisées avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. L'évolution structurale qui permet de minimiser l'énergie totale Δ des clusters, avec l'augmentation du nombre d'atomes, est alors la suivante : Ih \rightarrow Dh \rightarrow TOh (Figure 1.5). Néanmoins, expérimentalement, la cinétique de croissance et l'influence de paramètres extérieurs complexifient le bilan énergétique du système, si bien que des états métastables existent et peuvent conduire à des évolutions structurales différentes [33], [35].

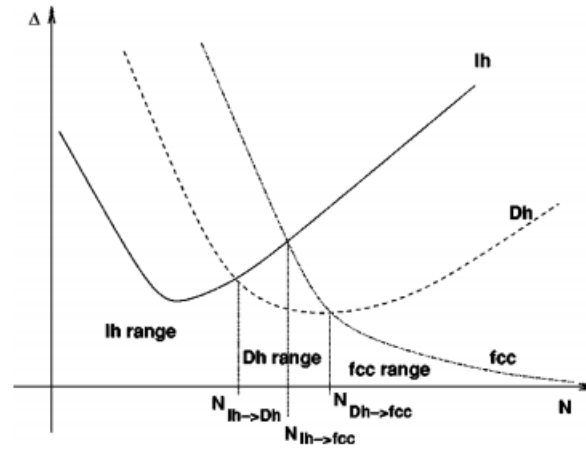


FIGURE 1.5 – Evolution qualitative du paramètre Δ représentant l'excès d'énergie pour un agrégat de N atomes par rapport à l'énergie de N atomes dans un cristal massif parfait normalisée par le nombre d'atomes de surface ($\Delta = (E_{\text{agrégat}} - NE_{\text{cohésion}})/N^{2/3}$) pour des modèles de nanoparticule libre de géométrie : octaédrique tronquée (fcc), icosaoédrique (Ih), et décaédrique (Dh) [30].

1.2.1.4 Rôle de la nature chimique

Les transitions structurales Ih \rightarrow Dh, puis Dh \rightarrow TOh des nanoparticules libres avec l'augmentation du nombre d'atomes n'ont pas toujours lieu pour des mêmes quantités atomiques. En effet, les énergies de surface et de volume des nanoparticules sont gouvernées par des paramètres thermodynamiques tels que par exemple le rayon atomique et la structure électronique des atomes. En particulier, le volume d'un atome dépend du rayon atomique si bien qu'à nombre d'atomes équivalent, et pour une même géométrie structurale, l'énergie de volume d'une nanoparticule monométallique est fonction de la nature de l'élément qui la compose. En outre, les interactions atomiques et les répulsions électrostatiques qui affectent la géométrie structurale des nanoparticules dépendent aussi de la nature chimique. Ces critères impliquent que les transitions Ih \rightarrow Dh \rightarrow TOh, prédites par les travaux théoriques, se produisent à des tailles inférieures pour les nanoparticules monométalliques à base de métaux nobles par rapport à celles constituées d'un métal de transition (Figure 1.6).

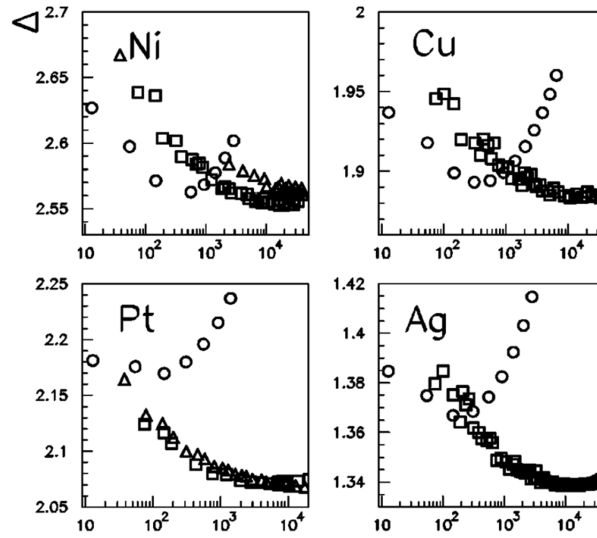


FIGURE 1.6 – Evolution du paramètre Δ (eV) ($\Delta = (E_{\text{agrégat}} - NE_{\text{cohésion}})/N^{2/3}$), en fonction du nombre d'atomes N , pour des nanoparticules monométalliques de métaux de transition (Ni, Cu), et nobles (Ag, Pt) dans le cas de différentes géométries structurales : octaédrique tronquée (triangle), icosaédrique (cercle), décaédrique (carré), et octaédrique tronquée [30].

1.2.1.5 Rôle de l'environnement

L'étude expérimentale des nanoparticules et de leur propriétés a pour but d'intégrer ces objets au sein de dispositifs technologiques pour des applications diverses. Ces nanoparticules ne sont donc pas libres, et évoluent au sein d'environnements aussi bien liquides, gazeux, que solides, tels que par exemple en solution colloïdales, enterrées dans des matrices, ou supportées sur un substrat. Les interactions plus ou moins fortes des nanoparticules avec leur environnement peuvent alors influencer leur géométrie structurale.

Nanoparticules supportées : les interactions avec le substrat

Substrats amorphes

Les interactions des nanoparticules avec un substrat impliquent des effets de troncatures à l'interface nanoparticule/substrat, si bien que les objets peuvent présenter une morphologie anisotrope, par exemple assimilable à celle d'une sphère tronquée. Selon la forme des nanoparticules, le ratio $\frac{E_S}{E_V}$ évolue, ce qui modifie la stabilité structurale. Une étude numérique sur des nanoparticules d'Au de 2 à 5 nm, supportées sur un substrat amorphe de SiO_2 , indique que les caractéristiques structurales sont non seulement fonction de la taille des particules, mais aussi de l'aire de contact avec la silice [36]. En outre, la comparaison avec des nanoparticules d'Au libres suggère que les interactions avec le substrat influencent l'évolution structurale en température. Par ailleurs, l'affinité d'un métal avec le substrat amorphe dépend de la nature chimique de chacun, et est définie par le coefficient de mouillage. Ainsi, pour une même méthode d'élaboration et des quantités atomiques équivalentes, la population de nanoparticules obtenue présente parfois une densité et une morphologie différentes en fonction de la nature du substrat. Ce phénomène a par exemple été observé par J. Toudert et al. [37] sur des nanoparticules d'Ag (~ 10 nm), élaborées sous ultra-vide par pulvérisation ionique, sur deux types de couches amorphes déposées sur des grilles de microscopie électronique (carbone/cuivre). Un premier échantillon est constitué de nanoparticules d'Ag déposées sur un substrat amorphe de

Si_3N_4 (15nm), puis recouvertes par 5nm de Si_3N_4 . Pour le second échantillon les couches de Si_3N_4 sont remplacées par du BN amorphe. Les nanoparticules d'Ag encapsulées dans le Si_3N_4 sont plus isotropes et présentent une dispersion en taille plus faible que leurs homologues dans le BN (Figure 1.7). La densité de nanoparticules supportées dépend aussi de la densité de défauts du substrat qui influence la densité de sites de nucléation lors de la croissance des agrégats [26].

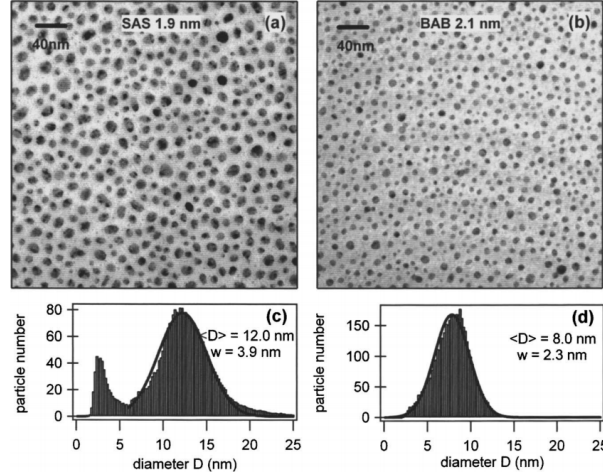


FIGURE 1.7 – Images TEM des nanoparticules d'Ag et les histogrammes de taille associés pour les échantillons : (a)-(c) $\text{Si}_3\text{N}_4(5\text{nm})/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4(15\text{nm})$, et (b)-(d) $\text{BN}(5\text{nm})/\text{Ag}/\text{BN}(15\text{nm})$ [37].

Substrats anisotropes : surfaces ondulées ("ripples") et surfaces vicinales

La morphologie et l'organisation structurale des nanoparticules dépend aussi de l'état de surface du substrat. Par exemple, la croissance de nanoparticules sur des substrats présentant une surface ondulée avec des rides de surface appelées "ripples", conduit à une répartition inhomogène des nanoparticules sur la surface puisque ces dernières croissent préférentiellement le long des bordures ridées (Figure 1.8 (a) et (b)). Un comportement comparable est observé lors de la croissance de nanoparticules sur des surfaces cristallines vicinales. L'élaboration de nanoparticules de Co, par évaporation thermique sous ultra-vide, sur une surface vicinale d'Au (111), conduit à la formation d'un réseau d'agrégats de Co organisés le long des bords des marches atomiques, et de forme anisotrope (Figure 1.8 (c)).

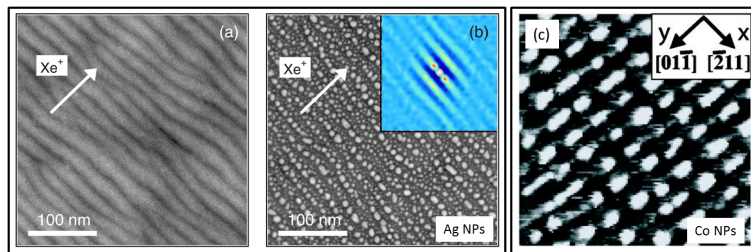


FIGURE 1.8 – Images HAADF-STEM d'un film de 80nm d' Al_2O_3 présentant une surface ondulée obtenue à la suite d'un bombardement ionique en incidence rasante (a) avant dépôt, et (b) après dépôt, en incidence rasante de nanoparticules d'Ag protégées sous une fine couche d' Al_2O_3 [38]. (c) Image STM (50nm x 50nm) de nanoparticules de Co déposées sur une surface vicinale d'Au(111) [39].

Substrats cristallins et relations d'épitaxie

Les nanoparticules supportées sur un substrat cristallin peuvent présenter une géométrie structurale fortement contrainte. Selon les distances interatomiques propres aux nanoparticules et au substrat, plusieurs cas sont possibles. Si ces distances sont compatibles, les nanoparticules peuvent adopter le même arrangement atomique que celui du substrat dans les directions parallèles à l'interface nanoparticule/substrat. Les nanoparticules sont dites épitaxiées. Le type de facettes et la géométrie des particules sont alors imposées par le substrat. Si les distances interatomiques de la nanoparticule sont très différentes de celles du substrat, une telle épitaxie est peu probable. Néanmoins, les premières couches atomiques à l'interface nanoparticules/substrat sont soumises à des contraintes locales, qui peuvent causer des distorsions des distances interatomiques, et également affecter la géométrie structurale des objets. Les études effectuées sur les nanoparticules de Pd supportées sur un substrat de MgO (100), démontrent bien les effets de contraintes d'un substrat cristallin sur l'organisation structurale des nanoparticules. Expérimentalement, des nanoparticules de Pd de 2 à 3nm épitaxiées ont été observées, alors que pour des tailles de 4-6nm seules les trois premières couches sont contraintes [40], [41]. Une étude par dynamique moléculaire indique que pour des clusters de Pd de petite taille (3nm), la minimisation de l'énergie du système implique que les atomes de Pd s'adaptent à l'organisation atomique du MgO. Cette accommodation entraîne une dilatation des distances Pd-Pd parallèles au substrat de l'ordre de 2%, et une contraction des distances perpendiculaires de l'ordre de 8% [42]. En revanche, au-delà de 3nm, l'apport d'atomes supplémentaires conduit à un relâchement des contraintes, puis à la formation de dislocations. Un comportement similaire a été observé par N. Shibata et al. [43] sur la structure de nanoparticules d'Au supportées sur un substrat de TiO₂ (110). Alors que les nanoparticules de taille inférieure ou égale à 2nm sont épitaxiées, celles de taille supérieure à 3nm présentent des orientations aléatoires (Figure 1.9 (a) à (d)).

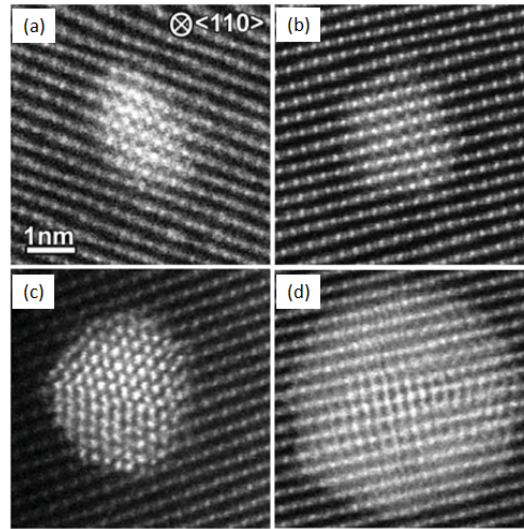


FIGURE 1.9 – Images HAADF-STEM de nanoparticules d'Au supportées épitaxiées (a) et (b), et d'orientation aléatoire (c) et (d), sur un substrat de TiO₂ (110) [43].

1.2.1.6 Rôle de la température

Diagramme de phases structurales

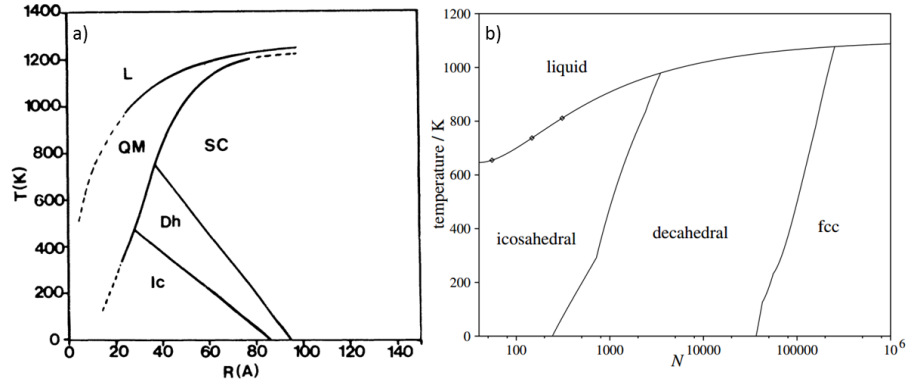


FIGURE 1.10 – Diagrammes des phases structurales en fonction de la taille et de la température (a) de nanoparticules d’Au (Ic : icosaédrique, QM : quasi-fusion, SC : monocristal fcc) [44], (b) de nanoparticules d’Ag [45].

La température conditionne l’agitation thermique des atomes au sein des nanoparticules, de façon similaire au mouvement brownien des atomes d’un gaz. L’évolution du déplacement quadratique moyen des atomes autour de leur position d’équilibre en fonction de la température, permet d’étudier la stabilité des nanoparticules [46]. Dès quelques centaines de Kelvins, l’énergie thermique a un rôle non-négligeable dans le bilan énergétique des systèmes, et par conséquent sur la structure géométrique des objets. La prise en compte de l’entropie [30] dans l’énergie libre de Gibbs des agrégats a permis d’établir les diagrammes des phases structurales des agrégats en fonction de leur taille et de la température (Figure 1.10). Ces études théoriques suggèrent deux phénomènes. D’une part, la gamme de taille sur laquelle une structure géométrique est la plus stable est fonction de la température, si bien que selon la nature du métal, la taille limite de stabilité des structures non-périodiques (Ih et Dh) peut soit augmenter, soit diminuer, avec l’augmentation de la température. D’autre part, un agrégat de taille donnée peut également subir des transitions structurales s’il est soumis à des variations de température. En particulier, les simulations par dynamique moléculaire démontrent que l’écart d’énergie entre différents types de structures peut devenir très faible, si bien que des isomérisations structurales sont possibles [30]. Par exemple, une compétition de structures polytétraédriques et cuboctaédrique existe au sein de petits agrégats de Co [47], alors que des isomères icosaédriques et décaédriques ont été mis en évidence pour des agrégats d’Ag [48].

Température de fusion des nanoparticules

La taille réduite des nanoparticules, et le pourcentage important des atomes de surface de faible coordinence, affectent la cohésion atomique, si bien que la température de fusion d’agrégats métalliques est considérablement inférieure à celle du matériau massif.

En 1909, Pawlow a proposé une loi d’évolution qui prédit une diminution linéaire de la température de fusion avec la diminution du diamètre d’une nanosphère [49] tel que :

$$T_{NP} = T_{\text{massif}} \left(1 - \frac{\beta}{D}\right),$$

avec T_{massif} la température de fusion du métal massif, et D le diamètre de la nanosphère. Le terme β est fonction de la nature du métal, et est associé à l'énergie de cohésion qui est fonction du ratio surface/volume de la nanosphère.

L'optimisation de cette loi d'évolution fournit des résultats en accord avec plusieurs études expérimentales de la fusion de nanoparticules d'Ag dans une gamme de taille allant de 3 à 20nm (Figure 1.11).

Néanmoins, selon la nature chimique du métal, cette loi d'évolution échoue à reproduire les données expérimentales, en particulier lorsque la taille des objets devient inférieure à 5nm, ou que les nanoparticules présentent une morphologie anisotrope. D'autres types de modèles plus ou moins complexes existent. Le modèle de J. Jiang al. [50], qui est basé sur l'évolution de l'amplitude des vibrations thermiques des atomes en fonction de la taille (critère de Lindemann [51]), décrit bien les résultats expérimentaux de Dick et al. [52] sur la fusion de nanoparticules d'Au de 1.5nm à 20nm. Il existe aussi le modèle de W. H. Qi et al. [53], qui propose d'ajouter l'influence d'un facteur de forme, au modèle traditionnel de la goutte liquide [54], afin d'étudier les effets d'une anisotropie morphologique sur l'évolution de la température de fusion.

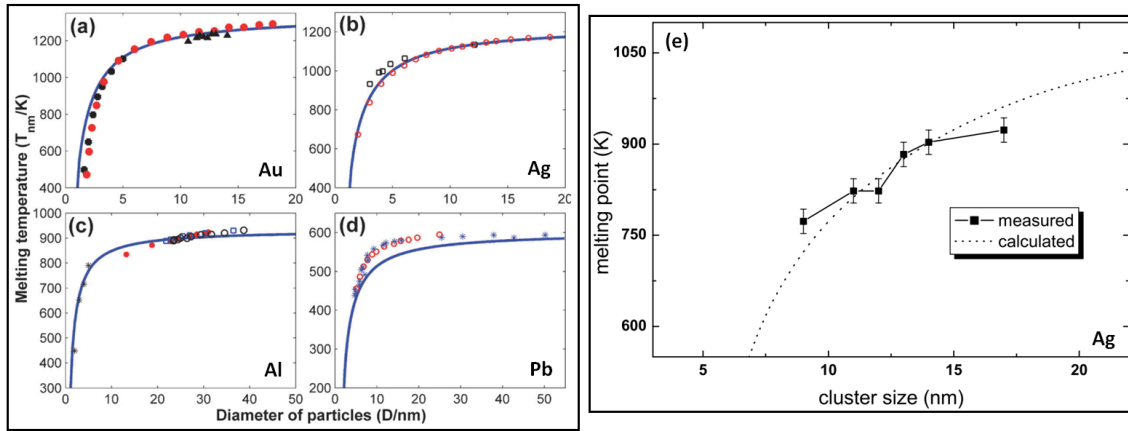


FIGURE 1.11 – (a)-(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la taille de nanoparticules monométalliques de différentes natures chimiques. Les cercles correspondent aux résultats expérimentaux sur lesquels est ajusté le modèle de S. Xiong et al. [55]. (e) Etude expérimentale et simulations théoriques de la fusion de nanoparticules d'Ag réalisées par I. Shyjumon et al. [56].

Mobilité atomique et transitions structurales en température

Expérimentalement, la cinétique de croissance et les interactions des nanoparticules avec leur environnement peuvent bloquer les nanoparticules dans des états métastables, bien plus coûteux énergétiquement que les configurations d'équilibre prédites par les études théoriques. A température ambiante, la mobilité atomique est réduite, et parfois insuffisante pour engendrer la diffusion atomique qui permettrait de vaincre la barrière énergétique qui fige le système dans un état métastable. En revanche, la croissance en température des nanoparticules, ou leur recuit post-élaboration, peuvent fournir suffisamment de mobilité aux atomes et activer des transitions structurales vers une configuration plus favorable énergétiquement. Lors de recuits, les réorganisations structurales sont d'autant plus probables que la structure initiale présente de nombreux défauts, comme des lacunes qui sont des moteurs de la mobilité atomique avec l'augmentation de la température.

En 2004, K. Koga et al. [57] ont observé que des nanoparticules d'or supportées de 3 à 18nm, et préparées par agrégation en phase vapeur, présentent majoritairement une structure icosaédrique juste après élaboration. Quelques décaèdres sont aussi présents. En revanche, le recuit en vol, après agrégation des nanoparticules, provoque une transition structurale vers la géométrie décaédrique pour les objets de 3 à 8nm. La transition Ih \rightarrow Dh se produit à une température d'autant plus élevée que les nanoparticules sont grosses. Au-delà de 8nm, l'apport énergétique n'est pas suffisant pour engendrer une ré-organisation structurale (Figure 1.12).

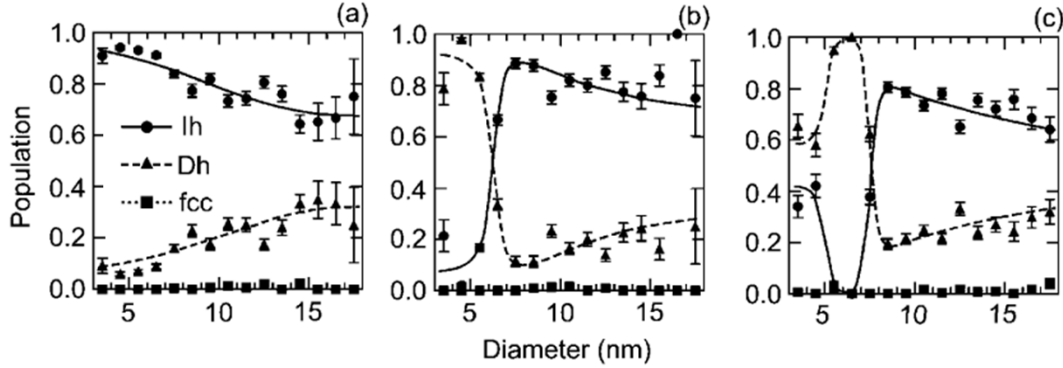


FIGURE 1.12 – Géométries structurales d'une population de nanoparticules d'Au de 3 à 18nm : (a) non recuites, (b) recuites à 1173K, (c) recuites à 1223K [57].

Mûrissement d'Ostwald, et coalescence dynamique

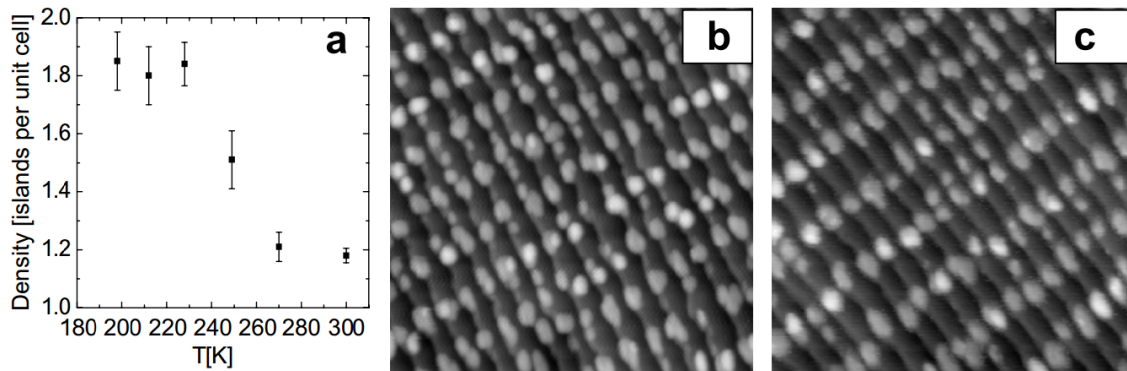


FIGURE 1.13 – Nanoparticules de Fe supportées sur une surface vicinale d'Au (788). (a) Evolution de la densité de particules avec la température de recuit. Images STM (60nm x 60nm) d'un échantillon recuit à 200K (b), à 300K (c) [58].

Lors d'études expérimentales sur des nanoparticules supportées, il est souvent difficile de dissocier le rôle de la température et de la taille sur l'évolution structurale des objets. La mobilité atomique, activée thermiquement, entraîne non seulement une diffusion des atomes au sein des particules, mais aussi sur le substrat. La taille moyenne d'une population de nanoparticules et la densité de particules peuvent donc évoluer avec la température de recuit (Figure 1.13). Deux phénomènes existent :

1. Les plus petites particules peuvent se désagréger au profit des plus grosses par mûrissement d'Ostwald [59].

2. Deux particules peuvent rentrer en contact jusqu'à former une unique particule plus grosse par coalescence dynamique [60], [61].

Les réorganisations structurales engendrées au cours du mûrissement d'Ostwald et de la coalescence dynamique s'ajoutent alors au rôle des diffusions atomiques intraparticules et qui sont les seules prises en compte dans les modèles théoriques de agrégats isolés.

La mobilité atomique et la vitesse de diffusion des particules sur le substrat sont fonction de la nature des atomes. Dans le cas de nanoparticules bimétalliques, la différence de mobilité des métaux du nanoalliage peut alors engendrer une évolution de la composition des agrégats au cours du recuit et qui s'ajoute à l'évolution de la taille des objets [61], [62].

Selon la mobilité atomique et la taille des particules, les processus de mûrissement d'Ostwald et de coalescence dynamique peuvent avoir lieu à température ambiante [63] (Figure 1.14).

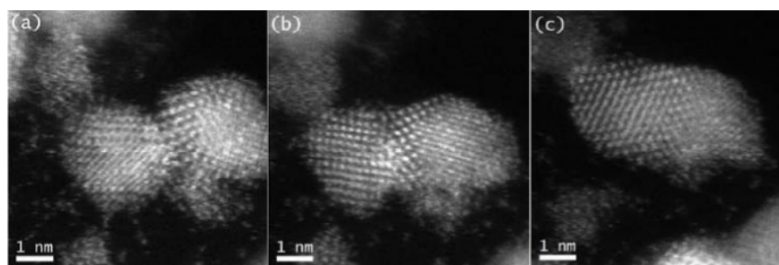


FIGURE 1.14 – Suivi de la coalescence de nanoparticules de Pt par mesures STEM-HAADF à température ambiante [63].

1.2.1.7 Bilan

Les rôles conjugués des différents paramètres (taille, température, environnement,...) complexifient l'étude des géométries structurales des nanoparticules. La détermination de ces structures est pourtant essentielle puisqu'elles sont liées à la structure électronique des nanoparticules, et par conséquent à leurs propriétés physico-chimiques. La compréhension des mécanismes de croissance et de l'influence des paramètres morphologiques et environnementaux sur la stabilité structurale des nanoparticules est donc une étape cruciale pour le contrôle des propriétés physico-chimiques.

1.2.2 Systèmes bimétalliques : vers un mélange ou une ségrégation des métaux

L'étude structurale des nanoparticules bimétalliques consiste non seulement à déterminer la géométrie structurale, mais aussi la configuration chimique des systèmes. Les géométries non-périodiques et périodiques Ih, Dh, TOh, et COh décrites précédemment, et la géométrie poly-icosaédrique [64] sont possibles pour les nanoalliages. La configuration chimique est définie par la répartition spatiale des atomes en fonction de leur nature chimique dans les nanoparticules, si bien qu'elle représente l'état de mélange ou de démixtion des éléments.

La configuration chimique, à l'instar de la géométrie structurale, est fonction de la taille des particules, de la nature chimique des éléments, de la température, de la cinétique de croissance et de l'environnement. En outre, elle est aussi gouvernée par un nouveau paramètre : la composition des nanoparticules bimétalliques. Par conséquent, à taille et température fixées, l'évolution de la composition peut conduire à des transitions de configurations chimiques éventuellement accompagnées de transitions de géométries structurales, et réciproquement.

Finalement, l'interdépendance de la configuration chimique et de l'arrangement structural, ainsi que le rôle des différents paramètres morphologiques et environnementaux, auxquels s'ajoute celui de la composition, complexifient davantage l'étude des nanoparticules bimétalliques par rapport aux systèmes monométalliques, si bien que l'interaction des travaux théoriques et expérimentaux est essentielle afin de construire les diagrammes de phase des nanoalliages.

1.2.2.1 La configuration chimique : une compétition entre différents paramètres thermodynamiques

1.2.2.1.1 Les différentes configurations chimiques.

Selon la nature des métaux considérés, les systèmes bimétalliques se distinguent en deux grandes familles : les systèmes alliés et les systèmes ségrégés. Pour chacune de ces catégories, diverses configurations chimiques ont été prédites et observées.

Une nanoparticule bimétallique présente une configuration alliée si les deux éléments qui la composent sont mélangés de façon homogène dans la nanoparticule. Deux configurations chimiques sont possibles (Figure 1.15) :

- l'alliage désordonné : où la répartition spatiale des deux métaux est un mélange aléatoire au sens d'une solution solide.
- l'alliage ordonné : où la répartition spatiale des deux métaux suit une organisation périodique.

Une nanoparticule bimétallique est ségrégée si les deux éléments métaux sont répartis de manière hétérogène, et qu'ils occupent chacun des régions distinctes plus ou moins étendues dans la nanoparticule. Plusieurs types de configurations chimiques sont alors possibles (Figure 1.15) :

- cœur-coquille : où l'un des métaux est regroupé au cœur de la particule et est recouvert par le second. La coquille peut être composée d'une ou plusieurs monocouches atomiques. Lorsque le centre du cœur ne coïncide pas avec le centre de la nanoparticule, la configuration est dite cœur-coquille asymétrique (ou décentrée). Si la taille du domaine du métal au cœur est réduite, le modèle est appelé "noyau de cerise", et si ce petit domaine est décentré par rapport au centre de l'agrégat le modèle est dénommé "œil de poisson".

- Janus : où les métaux présentent une ségrégation complète. La particule est composée de deux domaines monométalliques qui partagent une interface commune.
- Janus-like : qui est une configuration Janus entourée d'une coquille monométallique.

La ségrégation des métaux peut n'être que partielle. Dans un tel cas, il existe une grande diversité de configurations chimiques envisageables comme les configurations : "onion-like", cœur-coquille avec un cœur allié et une coquille monométallique, ...

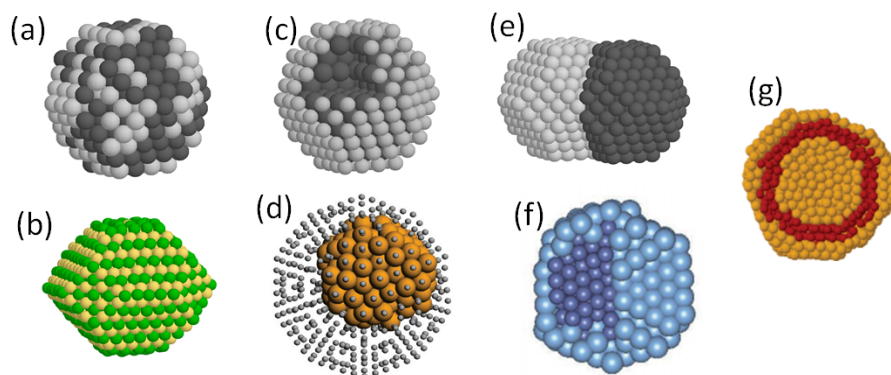


FIGURE 1.15 – Modèles de nanoparticules bimétalliques de configuration chimique : (a) alliage désordonné, (b) alliage ordonné, (c) cœur-coquille, (d) cœur-coquille asymétrique, (e) Janus, (f) Janus-like, (g) onion-like trois couches.

Selon les propriétés physico-chimiques recherchées, il est intéressant de pouvoir moduler les configurations chimiques et structurales des nanoparticules [7],[9]. Cependant, il n'est pas possible d'obtenir chacune de ces configurations avec un nanoalliage donné, puisque c'est la thermodynamique du système, couplée aux effets de la cinétique de croissance et des conditions environnementales, qui influence l'arrangement chimique des nanoalliages.

1.2.2.1.2 Paramètres thermodynamiques des systèmes bimétalliques.

La tendance d'un système bimétallique à adopter une configuration allié ou ségrégée dépend de la nature des métaux, et est fonction de trois paramètres thermodynamiques : le rayon atomique, l'énergie de surface, et l'énergie de formation de paires atomiques. La configuration chimique du système est gouvernée par la compatibilité des paramètres des deux métaux, selon trois critères de ségrégation [13] :

- La différence du coût énergétique à former des liaisons homoatomiques et hétéroatomiques : si la formation de liaisons homoatomiques permet de minimiser l'énergie du système au détriment des liaisons hétéroatomiques, la configuration stable favorise alors une démixtion des métaux. Inversement, si la formation de liaisons hétéroatomiques permet un gain d'énergie, c'est alors un mélange qui est favorisé.
- La différence d'énergie de surface : si l'un des métaux possède une énergie de surface significativement plus faible que l'autre, une ségrégation en surface de ce métal peut être attendue et peut conduire à une configuration de type cœur-coquille.

- La différence des rayons atomiques des deux métaux : si le métal de plus grand rayon atomique est l'espèce minoritaire, il existe une force motrice qui conduit à une ségrégation superficielle de celui-ci. De plus, dans le cas des géométries icosaédrique (et décaédrique), les contraintes de cœur dans la particule favorisent alors la ségrégation du métal de plus faible rayon atomique au cœur.

Les études théoriques sur les nanoparticules bimétalliques incluent ces paramètres thermodynamiques dans l'expression des potentiels interatomiques, afin de prédire la structure géométrique et la configuration chimique d'équilibre des systèmes. Néanmoins, les critères de ségrégation ne suffisent pas à garantir la stabilité d'une configuration au détriment d'une autre de façon irrévocable. Théoriquement, des travaux sur l'influence de la composition, de la taille et de la température, ont montré qu'il existe des systèmes complexes qui peuvent tout aussi bien présenter une ségrégation franche qu'un mélange de leur métaux [65]. De plus, des travaux expérimentaux ont mis en évidence le rôle prédominant des méthodes d'élaboration, des cinétiques de croissance, et de l'environnement sur la configuration chimique. Par exemple, des systèmes immiscibles à l'état massif peuvent former des nanoparticules monocristallines avec un mélange homogène des deux métaux [66], et des systèmes cœur-coquille avec le métal de plus faible énergie de surface au cœur ont pu être synthétisés [67]. Par ailleurs, des phénomènes d'oxydation [68], ou l'affinité préférentielle d'un métal avec son environnement [22], peuvent aussi affecter la configuration chimique et parfois empêcher la formation de particules bimétalliques [69].

1.2.2.2 Facteurs influençant la configuration chimique

Afin d'illustrer la diversité des nanoalliages en fonction de leur tendance à former des nanoparticules alliées ou ségrégées, et d'étudier le rôle des différents paramètres (taille, composition...) sur leur configuration chimique, trois familles de systèmes sont abordées ci-après. Tout d'abord, les systèmes AgNi et AgCu, quasiment immiscibles à l'état massif, et qui sont proches du nanoalliage AgCo étudié au chapitre 4. Ensuite, les systèmes AgPd et AuPt dont la différence entre les énergies de surface de leurs métaux est grande et dont les diagrammes de phase indiquent respectivement une miscibilité totale et une large lacune de miscibilité. Enfin, les systèmes FePt et CoPt dont les métaux possèdent des énergies de surface proches, et pour lesquels une mise en ordre chimique sous forme d'alliages ordonnés est possible.

Une étude détaillée sur les nanoparticules monométalliques de Co, Ag, puis sur le nanoalliage AgCo est présentée dans la partie suivante du manuscrit (cf. 1.3 et 1.4).

1.2.2.2.1 Les systèmes AgNi et AgCu

La quasi-immiscibilité des systèmes AgNi [70] et AgCu [71] se traduit par une tendance à la ségrégation de leurs métaux à l'état de nanoparticule.

Etudes théoriques

Rôle de la géométrie structurale :

D. Bochicchio et al. [72] ont étudié les configurations d'équilibre à 0K de nanoparticules de l'ordre de 1200 à 1500 atomes pour des compositions très riches en Ag ($[Ag] > 75\%$) à l'aide de calculs par dynamique moléculaire fondés sur un potentiel à N corps. Les simulations indiquent une démixtion des métaux au sein des nanoparticules bimétalliques. Les atomes de Ni, comme les atomes de Cu,

forment un monodomaine au sein d'un cluster d'Ag. Le rôle de la géométrie structurale des agrégats sur la position du monodomaine du métal de transition a été souligné. Pour des agrégats octaédriques tronqués et décaédriques, le monodomaine est décentré et localisé en subsurface juste sous la couche d'Ag externe, alors que pour une géométrie icosaédrique, le monodomaine se situe au cœur pour de faibles quantités de Cu ou de Ni ($<5\%$), puis il s'étend de manière asymétrique vers la surface du cluster ($5\% < ([\text{Cu}], [\text{Ni}]) < 25\%$).

Effet de la cinétique de croissance :

Plusieurs travaux s'intéressent à l'influence de la cinétique de croissance sur la configuration chimique des nanoalliages AgNi et AgCu. L'évolution des agrégats durant le dépôt d'atomes d'Ag jusqu'à l'équicomposition sur des cœurs de Ni [73] (resp. de Cu [74]), constitués de 201 atomes et de géométrie octaédrique tronquée (notée "TOh₂₀₁"), a été étudiée à 500 K par dynamique moléculaire avec un potentiel de liaisons fortes. La ségrégation de surface de l'argent permet de conserver les cœurs initiaux et conduit à une configuration cœur-coquille (Ni-Ag) et (Cu-Ag). En revanche, la différence des énergies de surface des métaux de chacun des systèmes est tellement importante que le dépôt de Ni (resp. Cu) sur des cœurs d'Ag jusqu'à l'équicomposition ne permet pas de former la configuration inverse. Pour des cœurs d'Ag initialement TOh₂₀₁ ou TOh₅₈₆, la configuration chimique à la fin du dépôt de Ni (resp. Cu) est de type "onion-like" Ag/Ni/Ag (resp. Ag/Cu/Ag), alors que pour des cœurs d'Ag initialement Ih₁₄₇ ou Ih₃₀₉ la configuration chimique finale est de type cœur-coquille (Ni-Ag) (resp. Cu-Ag) [75] (Figure 1.16). Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les sites les plus favorables énergiquement pour des impuretés de Cu ou de Ni dans un cluster d'Ag TOh sont les sites de subsurface, alors que dans un cluster d'Ag Ih c'est le site au centre de la particule qui est le plus favorable. Ainsi, le dépôt de Cu ou de Ni sur des cœurs d'Ag TOh conduit à une accumulation des atomes déposés en subsurface jusqu'à former plusieurs couches concentriques en subsurface. En revanche, le dépôt de Cu ou de Ni sur des cœurs d'Ag Ih conduit à une migration du métal de transition vers le centre de la nanoparticule, et à la croissance d'un domaine de Cu ou de Ni au cœur de la particule.

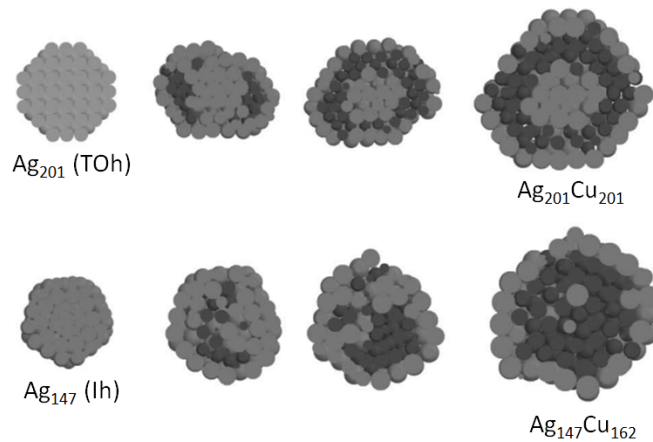


FIGURE 1.16 – Evolution de la configuration chimique de cluster d'AgCu au cours du dépôt d'atomes de Cu sur (ligne du haut) un cluster d'Ag TOh de 201 atomes, et (ligne du bas) un cluster d'Ag Ih de 147 atomes [75].

Etudes expérimentales

Expérimentalement, différents états de mélange et de ségrégation ont été observés, comme par exemple un mélange homogène pour des agrégats d'AgNi de petite taille ($< 5\text{nm}$), et une ségrégation partielle ou complète pour des nanoparticules d'AgNi et d'AgCu de plus grandes tailles.

Effets de taille, de composition, et d'oxydation (AgNi) :

Z. Zhang et al. [76] se sont intéressés aux effets de la composition sur la configuration chimique de nanoparticules d'AgNi de 4nm élaborées par voie chimique par décomposition des précurseurs puis réduction simultanée des ions Ag^+ et Ni^{2+} sous irradiation γ . Pour l'ensemble des compositions $\text{Ag}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$), les mesures HAADF et HRTEM indiquent une distribution homogène de l'Ag et du Ni dans les nanoparticules.

Le rôle de la taille a été étudié par C. Srivastava et al. [66] sur des nanoparticules d' $\text{Ag}_x\text{Ni}_{1-x}$ élaborées par co-réduction des précurseurs d'Ag et de Ni à température ambiante. Pour des tailles inférieures à 7nm et une large gamme de composition ($0.10 \leq x \leq 0.90$), les nanoparticules présentent des domaines monocristallins d'organisation fcc avec des distances interatomiques typiques d'un système allié. Pour des tailles de 8 à 20nm, les particules sont majoritairement riches en Ag ($0.70 \leq x \leq 0.90$), et une ségrégation superficielle d'une partie de l'Ag se produit. Les nanoparticules sont constituées d'un domaine allié AgNi, et d'un ou plusieurs îlots très riches en Ag en périphérie.

Par ailleurs, des particules de 30 nm élaborées ex-situ par réduction simultanée des précurseurs d'Ag et de Ni et constituées d'un domaine centrale d'Ag entouré d'une couche de NiO selon une configuration cœur-coquille (Ag-NiO) ont aussi été observées [68]. L'argent qui possède pourtant une énergie de surface plus faible que le Ni, peut être contraint à occuper les sites au cœur de la particule lorsqu'il est en compétition avec un métal qui a une forte tendance à l'oxydation.

Effets de composition, de la température de croissance, et du recuit (AgCu) :

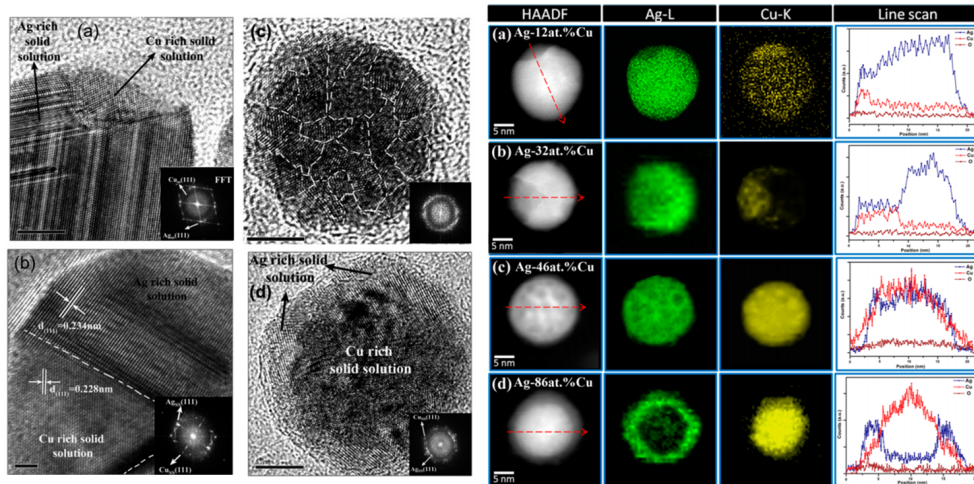


FIGURE 1.17 – A gauche : Images HRTEM (a-d) des nanoparticules d' $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x$ pour des compositions croissantes en Cu : $x = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$. A droite : Images HAADF, ainsi que les cartographies et les profils d'intensités correspondant au seuil de l'Ag (en vert), et au seuil du Cu (en jaune), pour des compositions croissantes en Cu [77].

Le rôle de la composition sur l'évolution de l'état de ségrégation des nanoparticules d'AgCu de 30nm a été mis en évidence par K. D. Malviya et al. [77]. Les nanoparticules d'Ag_{1-x}Cu_x (0.10 < x < 0.90) ont été élaborées par ablation laser et agrégation en milieu liquide. Pour des compositions pauvres en Cu (x < 0.4), les nanoparticules sont biphasées. Elles présentent un petit domaine où la ségrégation du Cu est plus forte, et un large domaine très riche en Ag. A l'équicomposition, des petits domaines monométalliques d'Ag et de Cu, répartis aléatoirement, coexistent. Enfin, pour les compositions très riches en Cu (x > 0.7), la faible énergie de surface de l'argent provoque une transition vers la configuration chimique cœur-coquille, avec un cœur riche en Cu et une coquille riche en Ag (Figure 1.17). En outre, les mesures HAADF et HRTEM démontrent l'interdépendance des effets de taille et de composition sur la ségrégation des métaux, puisque selon la taille des objets les transitions ne se produisent pas exactement aux mêmes compositions.

L'influence de la température sur la mobilité atomique, et ses conséquences sur la configuration chimique, ont été étudiées par C. Langlois et al. [78] pour des nanoparticules d'Ag_{1/3}Cu_{2/3} de l'ordre de 15nm. Les agrégats sont supportés sur un substrat de carbone amorphe et ont été élaborés par pulvérisation laser et condensation sous vide. La température du substrat durant la croissance des nanoparticules affecte l'état de ségrégation des métaux. Si la température est de 200 °C, la majorité des nanoparticules présentent une configuration bien définie de type cœur-coquille (Cu-Ag) (Figure 1.18 (a)). En revanche, si la température du substrat est de 100 °C, les nanoparticules sont significativement ségrégées, mais elles sont constituées de plusieurs petits cœurs de Cu reliés entre eux par des ponts d'Ag (Figure 1.18 (b)). Enfin, le recuit à 550 °C de ces nanoparticules riches en Cu modifie l'état de ségrégation des métaux. Une transition vers une configuration Janus-like est observée, avec un domaine d'Ag et un domaine de Cu qui partagent une interface centrale, et qui sont tous les deux recouverts par une coquille d'Ag (Figure 1.18 (c)). Dès lors, la ségrégation de l'Ag n'est plus uniquement pilotée par la différence d'énergie de surface des métaux, mais aussi par le gain énergétique associé à la formation de paires homoatomiques et à la minimisation du nombre de paires Ag-Cu. Néanmoins, il est difficile de dissocier les effets de température et le rôle de l'augmentation de la taille des objets sur l'évolution de l'état de ségrégation des métaux.

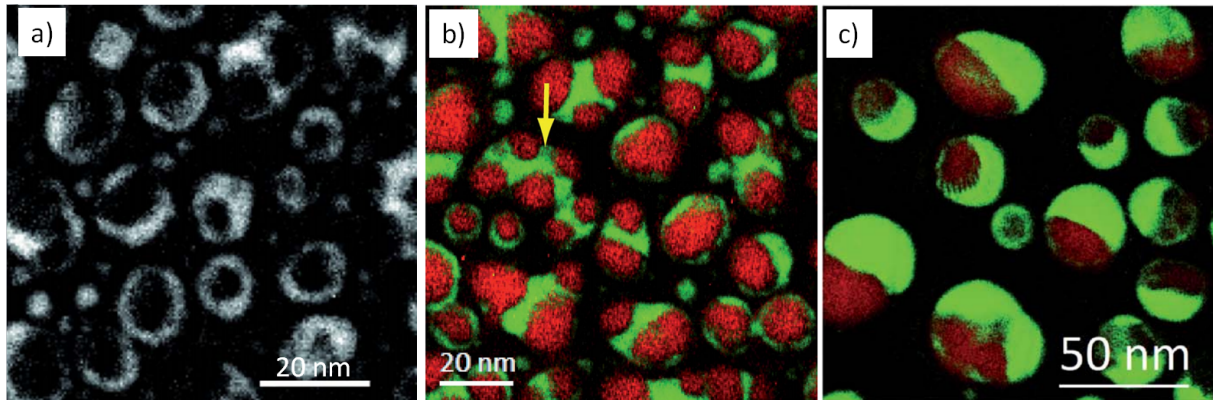


FIGURE 1.18 – Images EFTEM de nanoparticules d'Ag_{1/3}Cu_{2/3} après croissance sur un substrat à (a) 200 °C, (b) à 100 °C, (c) à 100 °C puis recuit à 550 °C. L'image (a) est une cartographie au seuil de l'Ag. Sur les images (b) et (c), les zones vertes (resp. rouges) correspondent à la cartographie de l'Ag (resp. du Cu) [78].

1.2.2.2.2 Les systèmes AuPt et AgPd

Les systèmes AuPt et AgPd peuvent former des alliages à l'état massif. Le diagramme de phase du système AgPd présente une miscibilité des métaux pour l'ensemble des compositions [79], et le diagramme de phase du système AuPt massif présente une large lacune de miscibilité telle que la formation d'alliages est uniquement possible pour de faibles compositions en Pt ($\leq 15\%$) [80]. En outre, les faibles énergies de surface de l'Au et de l'Ag, par rapport à celles du Pt et du Pd, peuvent affecter significativement la possibilité d'un mélange à échelle réduite [81]. La compétition entre la tendance à former des paires hétéroatomiques ou homoatomiques selon la composition, et la minimisation de l'énergie de surface, peuvent aussi bien conduire à un mélange qu'à une ségrégation partielle ou totale des métaux à l'état de nanoparticules.

Etudes théoriques

Effet de la composition et de la cinétique (AuPt) :

Les études numériques sur le système AuPt suggèrent une tendance à la ségrégation. Les simulations Monte Carlo à 300K, effectuées par L. Deng et al. [82] sur des nanoparticules d'Au_xPt_{1-x} ($0.125 \leq x \leq 0.825$) de 586 atomes indiquent qu'à faibles compositions en Au, ce dernier occupe préférentiellement les sites de surface jusqu'à former une couche complète selon une configuration cœur-coquille (Pt-Au) à 45% d'Au. Pour $x > 0.45$, les nanoparticules restent ségrégées et évoluent vers une configuration "onion-like" Au/Pt/Au, avec un regroupement du Pt en subsurface, et une ségrégation de l'Au au cœur et en surface. Ainsi, même à de faibles compositions en Pt, aucun mélange n'est prédit. En outre, M. Mariscal et al. [83] se sont intéressés à l'évolution de nanoparticules bimétalliques d'AuPt (~ 500 à 1000 atomes) de différentes compositions, formées à partir de la collision de deux clusters monométalliques. A l'équicomposition, la collision d'un cluster de Pt₅₃₇ et d'un cluster d'Au₅₃₇ induit une mobilité atomique qui conduit progressivement à la diffusion des atomes de platine vers les sites de volume du cluster d'Au initial, et à la migration des atomes d'Au en surface du nouvel objet formé jusqu'à une configuration d'équilibre cœur-coquille (Pt-Au). La collision d'un gros cluster d'Au₅₃₇ avec un petit cluster de Pt₉₅, conduit à la migration du cluster de Pt en subsurface du cluster d'Au selon une configuration Janus-like. Enfin, la collision d'un petit cluster d'Au₉₅ avec un gros cluster de Pt₅₃₇ entraîne la formation d'une couche d'Au incomplète, localisée autour du point de collision, en surface du cluster de Pt. Ainsi, une tendance prononcée à la ségrégation est attendue pour les nanoparticules AuPt.

Effet de la composition et de la température (AgPd) :

Les travaux théoriques réalisés sur le système AgPd montrent que ce système ne forme pas de mélange homogène, mais qu'il ne présente pas non plus une ségrégation franche [84], [65]. L'Ag a tendance à occuper majoritairement les sites de surface, et le Pd les sites de subsurface. Néanmoins, pour des tailles de l'ordre de 500 à 1000 atomes, et une composition plus riche en Ag, un mélange inhomogène des deux métaux est possible au niveau des couches de cœur. Cette tendance au mélange s'accroît avec la température. A composition et taille fixes, l'augmentation de la température contribue à diminuer le pourcentage d'atomes de Pd en subsurface au profit d'un partage des sites de surface avec l'Ag, ce qui aboutit à la formation d'une couche de surface alliée. Le mélange peut également devenir plus homogène au niveau des sites de subsurface et de cœur pour les compositions riches en Ag (Figure 1.19).

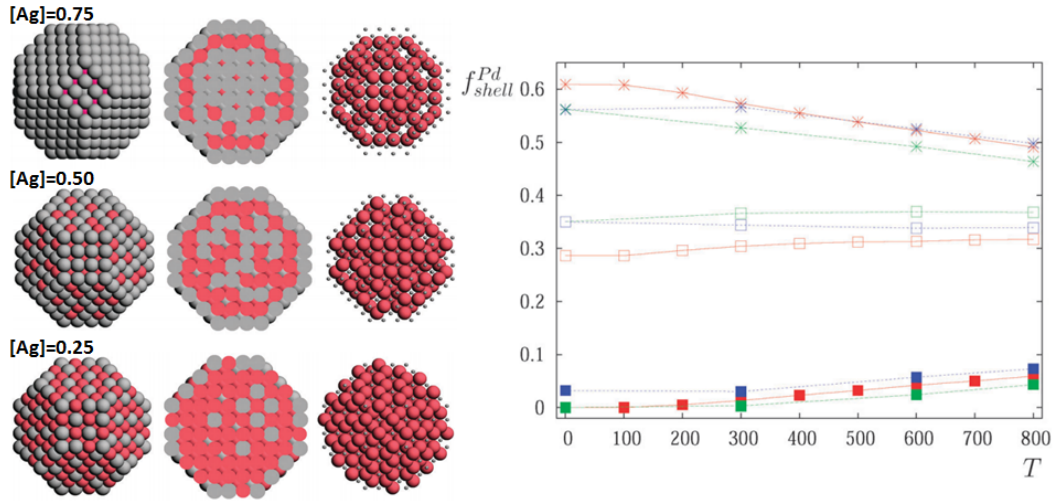


FIGURE 1.19 – À gauche : Configuration chimique d'équilibre pour des agrégats d'AgPd de géométrie TOh de 586 atomes pour différentes compositions. À droite : Evolution en température de la composition en Pd de différentes couches des clusters d'Ag_{0.75}Pd_{0.25}. Les croix (resp. carrés vides, carrés pleins) correspondent à la proportion d'atomes de Pd en subsurface (resp. au cœur, en surface). Les symboles rouges (resp. verts, bleus) correspondent à une géométrie TOh (resp. Ih, Dh) [65].

Rôle d'un substrat cristallin sur la structure (AgPd) :

L'interaction des nanoparticules bimétalliques avec le substrat peut être différente de celles des nanoparticules monométalliques, et influencer non seulement la géométrie structurale, mais aussi la configuration chimique des systèmes.

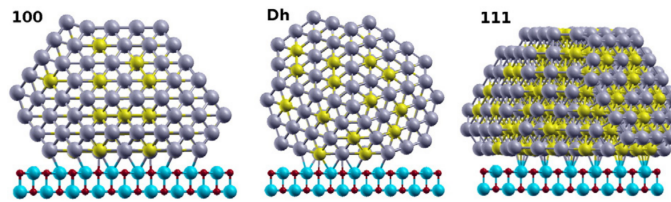


FIGURE 1.20 – Configurations structurales majoritaires pour des clusters d'Ag_{0.5}Pd_{0.5} de 400 atomes supportées sur du MgO(100). Les sphères grises (resp. jaunes) correspondent aux atomes d'Ag (resp. de Pd). Les sphères bleues (resp. rouges) représentent les atomes de Mg (resp. O) du substrat [85].

F. R. Negreiros et al. [85] ont étudié le rôle d'un substrat cristallin de MgO(100) sur la structure et l'ordre chimique de nanoparticules d'Ag_{0.5}Pd_{0.5} au cours de leur croissance jusqu'à 400 atomes. Alors que les clusters monométalliques d'Ag et de Pd croissent selon une organisation fcc (111) en relation d'épitaxie avec le substrat dès les premiers stades du dépôt, les nanoparticules bimétalliques présentent une structure majoritairement polycosaédrique, et non-épitaxiée, jusqu'à une taille de 40 atomes. Puis, une compétition entre des structures décaédriques et fcc (100) est observée jusqu'à 400 atomes sans relation d'épitaxie particulière. À partir de 400 atomes, la minimisation de l'énergie du système entraîne une transition vers une structure fcc épitaxiée de type (111) sur le MgO. L'influence du substrat sur la configuration chimique des agrégats est évaluée grâce à la comparaison avec la

configuration adoptée par des agrégats libres de taille et de composition similaires [75]. Les agrégats libres présentent une structure "onion-like" Ag/Pd/AgPd, où les sites de surfaces sont occupés par l'Ag, et la couche de subsurface est très riche en Pd, alors que les couches de cœur sont un mélange des deux métaux. Pour les nanoparticules supportées, certains sites de surface de la particule à l'interface avec le substrat sont occupés par des atomes de Pd, et la couche subsurface s'enrichit en Ag, en raison d'une plus forte affinité Pd-O que celle Ag-O. Finalement, l'interaction avec le substrat accroît le mélange des deux métaux aux alentours de l'interface avec le substrat, et cet état de mélange se propage jusqu'au cœur de la particule si bien que les agrégats d'Ag_{0.5}Pd_{0.5} supportés présentent une répartition plus homogène des deux métaux que les clusters libres (Figure 1.20).

D'après ces études théoriques, bien que les systèmes AgPd et AuPt soit constitués de métaux dont la différence entre les énergies de surface est proche, la miscibilité totale à l'état massif du système AgPd entraîne une plus forte tendance au mélange à taille réduite que pour le système AuPt dont le diagramme de phase massif présente une large lacune de miscibilité.

Etudes expérimentales

Plusieurs travaux expérimentaux montrent que les nanoparticules d'AgPd et d'AuPt de petite taille (2 à 5nm) peuvent former des alliages homogènes selon une organisation atomique de type fcc, avec des distances interatomiques qui sont intermédiaires de celles des systèmes monométalliques et fonction de la composition des particules [86],[87],[88]. Cependant, une ségrégation sous forme de plusieurs petits domaines métalliques d'Ag, entourés de Pd, a été observée pour des nanoparticules de 12nm [89]. En outre, B. N. Wanjala et al. [90] ont constaté que le traitement thermique de petites particules d'AuPt alliées de 3nm provoque une ségrégation des métaux, couplée à une augmentation de la taille des objets (3 à 8nm, Figure 1.21). D'après les auteurs, le traitement thermique entraîne la formation de nanoparticules avec un cœur allié AuPt riche en Pt, et une ségrégation d'une partie de l'Au en surface. Néanmoins, deux scénarios sont compatibles avec les caractérisations. La ségrégation en surface de l'Au peut s'effectuer soit sous forme d'une coquille, soit sous forme d'ilôts superficiels très riches en Au. Cette étude met en évidence les limites de caractérisations des nanoalliages à petites tailles, et la difficulté de discriminer différentes configurations chimiques.

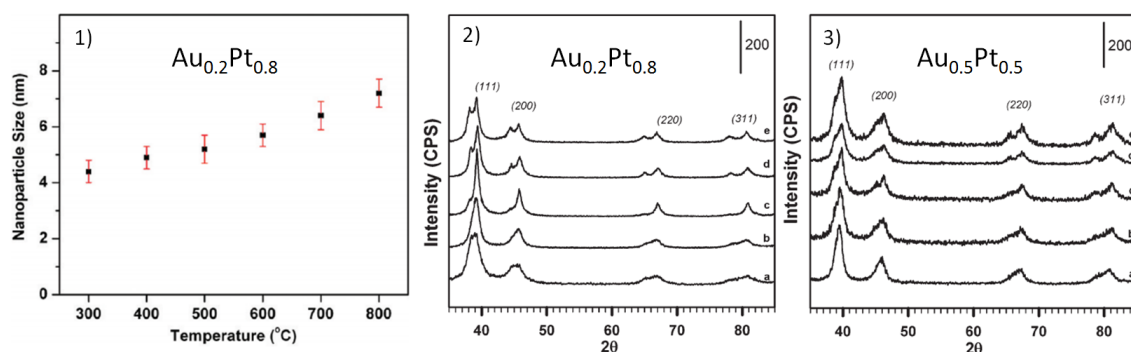


FIGURE 1.21 – 1) Evolution de la taille de nanoparticules d'Au_{0.2}Pt_{0.8} en fonction de la température de recuit. Spectres de diffusion des RX aux grands angles de nanoparticules 2) d'Au_{0.2}Pt_{0.8} (resp. 3) d'Au_{0.5}Pt_{0.5}) pour des recuits à (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C, et (e) 800 °C [90].

1.2.2.2.3 Les systèmes FePt et CoPt

Les systèmes FePt et CoPt sont totalement miscibles à l'état massif et présentent des phases alliées ordonnées de type $L1_0$ et $L1_2$ [91],[92]. Ces différentes structures ordonnées chimiquement sont présentées en Annexe A. La phase $L1_0$ est obtenue autour de l'équicomposition et est stable jusqu'à plus de 1100K. De plus, les énergies de surfaces de ces trois métaux sont très proches [81], si bien que la miscibilité de ces systèmes à l'état massif est également attendue à taille réduite.

Effets de taille et de structure à l'équi-composition :

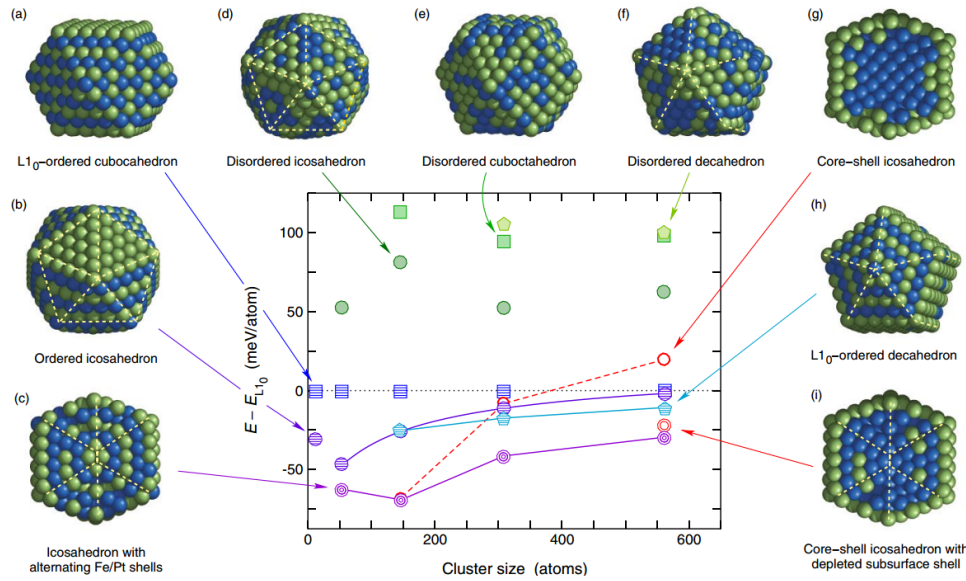


FIGURE 1.22 – Bilan énergétique de différentes configurations chimiques, et géométriques structurales, par rapport à la structure cuboctaédrique ordonnée $L1_0$, pour des nanoparticules de $Fe_{0.5}Pt_{0.5}$ de 50 à 600 atomes [93].

E. Gruner et al. [93] se sont intéressés à la stabilité structurale et à la configuration chimique de nanoparticules de $Fe_{0.5}Pt_{0.5}$ et $Co_{0.5}Pt_{0.5}$ pour des tailles de 50 à 600 atomes (~ 2.5 nm) à l'aide de calculs quantiques ab-initio (DFT) à 0K. Cette étude indique qu'à petite taille, et malgré l'équicomposition, la structure fcc ordonnée $L1_0$ ne permet pas de minimiser l'énergie des nanoparticules (Figure 1.22). Pour le système FePt, les structures icosaédriques et décaédriques ordonnées sont en compétition avec des structures icosaédriques ségrégées qui possèdent une coquille de Pt et une alternance de couches Fe/Pt, ou un cœur de Fe. Pour le système CoPt, la configuration chimique ségrégée de type cœur-coquille (Co-Pt) est prédominante. Cette étude révèle le rôle essentiel de la taille et des effets de confinement sur l'état de mélange de nanoparticules bimétalliques, même dans le cas de systèmes totalement miscibles à l'état massif.

Effets de taille et de composition sur la géométrie structurale :

Expérimentalement, J. Penuelas et al. [20] ont étudié le rôle de la taille sur la géométrie structurale, et l'état de mélange des métaux, au cours de la croissance in-situ de nanoparticules de Co_xPt_{1-x} ($x = 0.25, 0.5$) de 1 à 4nm. Les nanoparticules ont été élaborées par évaporation-condensation sous ultra-vide sur un substrat amorphe à 500 °C. Pour les deux compositions considérées, et

sur l'ensemble de la gamme de taille, la configuration chimique est celle d'un alliage désordonné. De plus, au début de la croissance, les nanoparticules sont icosaédriques, puis une transition structurale vers la structure octaédrique tronquée se produit progressivement avec l'augmentation de la taille des particules. Cependant, la composition a un rôle important sur la taille à laquelle s'effectue la transition structurale Ih \rightarrow TOh. Pour $x=0.25$, l'ensemble des nanoparticules présente une géométrie TOh dès 2nm, alors qu'à l'équicomposition une faible proportion de particules conserve une géométrie Ih même à 4nm.

R. Wang et al. [94] ont également observé des icosaèdres de 5 à 6nm pour le système FePt sur des nanoparticules à l'équicomposition élaborées par agrégation en phase vapeur, et recuites en vol à 1273K. Néanmoins, ces nanoparticules de $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ présentent une configuration chimique partiellement ségrégée, avec un cœur allié de FePt, et une coquille très riche en Pt.

Effets de taille, de température, et de l'environnement, sur la mise en ordre $L1_0$:

L'ensemble des travaux réalisés sur les nanoparticules CoPt et FePt indique que la phase ordonnée $L1_0$ n'est jamais atteinte à température ambiante ni par voie chimique [95] ni par voie physique [96], des traitements thermiques sont toujours nécessaires. Néanmoins, pour les nanoparticules, la température minimum à partir de laquelle la transition a lieu, et qui est fonction de la taille des objets, est inférieure à celle de l'alliage massif [97],[96].

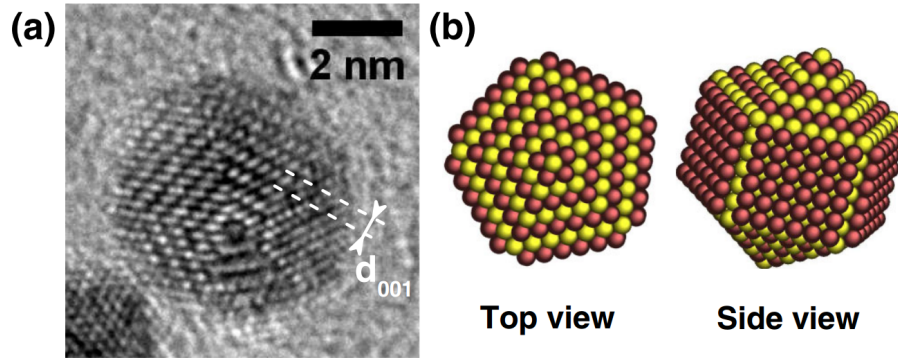


FIGURE 1.23 – a) Image HRTEM d'une nanoparticule de FePt présentant une symétrie d'ordre 5 de type décaédrique, et des domaines ordonnés selon la phase $L1_0$ [18].

Y. K. Takahashi et al. [98] se sont intéressés au rôle de la taille sur la mise en ordre $L1_0$ de nanoparticules de $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$, élaborées par pulvérisation magnétron dans différentes matrices (Al_2O_3 , SiO_2). La mise en ordre chimique nécessite un recuit des particules à 873K. Cette étude indique que seules les nanoparticules d'une taille supérieure à 4nm présentent une transition structurale vers la phase ordonnée $L1_0$. Les plus petites particules conservent une configuration chimique allée désordonnée. L'existence d'une taille limite nécessaire à la transition de la phase désordonnée vers la phase ordonnée a été démontrée théoriquement par les auteurs. Cette limite est fonction de l'énergie d'interface entre la particule et la matrice, si bien que selon l'environnement des nanoparticules la transition vers la phase $L1_0$ peut s'effectuer à une taille plus ou moins grande. Récemment, F. Tournus et al. [18] ont observés la mise en ordre $L1_0$ de nanoparticules de $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ et $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ à partir d'une taille de 2.3nm. Ces nanoparticules élaborées par condensation en phase vapeur sont déposées sur un film de carbone et protégées par une couche de carbone. Après un recuit à 750K, les particules présentent des géométries multi-mâclées et une configuration chimique allée. Certaines

de ces nanoparticules décaédriques de 2 à 4 nm sont ordonnées selon la phase $L1_0$ (Figure 1.23). Les travaux de D. Alloyeau et al. [97] sur la mise en ordre $L1_0$ de nanoparticules CoPt de 2.4 à 3.0 nm élaborées par pulvérisation laser puis recuites à 650 °C et 750 °C, et sur des simulations Monte Carlo fondées sur un potentiel à N corps entre 300 °C et 800 °C ont démontré que la taille critique de transition vers la phase $L1_0$ en température est fonction de la forme des nanoparticules. En particulier, pour une géométrie TOh, il suffit qu'une seule dimension de la particule soit inférieure à 3 nm pour que la transition ne se produise pas. Dans le cas de nanoparticules anisotropes, comme les nanoparticules supportées qui présentent une troncature à leur interface avec le substrat, il est donc difficile d'évaluer précisément la taille critique au-delà de laquelle la transition vers la phase $L1_0$ est possible.

Bilan

L'ensemble de ces travaux démontre la complexité de l'étude de l'état de mélange ou de ségrégation des nanoalliages, et le rôle non négligeable des méthodes d'élaboration et des interactions avec l'environnement. De plus, si quelques systèmes présentent une configuration chimique bien identifiable comme un mélange homogène des métaux sur l'ensemble de la nanoparticule [20], ou une ségrégation franche de type Janus ou cœur-coquille [78], la configuration chimique des nanoparticules bimétalliques est souvent bien plus complexe. Par exemple, un mélange des métaux au sens d'une solution solide mais dont le profil de composition évolue au sein de la nanoparticule est possible [77]. Dans certains cas, des phases mélangées peuvent également coexister avec des phases monométalliques [66]. Ces études soulignent également les difficultés expérimentales pour discriminer ces différentes configurations chimiques, et la nécessité d'un couplage de plusieurs méthodes de caractérisation. En particulier, les techniques expérimentales sélectives chimiquement apportent des informations essentielles à la détermination de la configuration chimique des nanoalliages.

1.3 Etat de l'art des particules monométalliques de Co et d'Ag

1.3.1 Les nanoparticules de Co

1.3.1.1 Le Co à l'échelle du matériau massif

Le cobalt est un métal de structure électronique 3d, ferromagnétique à température ambiante. A l'état massif, il adopte une structure hexagonale compacte (hcp) fondée sur un empilement de type ABAB, qui peut présenter des distorsions liées aux déplacements de certains atomes. Ces déformations structurales correspondent à la phase hexagonale dite ϵ du cobalt, qui est stable des basses températures jusqu'à 695 K (422°C). A cette température, le cobalt subit une transition structurale allotropique (sans changement d'état), vers sa phase α de structure cubique faces centrées (fcc). Cette dernière reste stable jusqu'à la température de changement d'état solide-liquide qui a lieu à 1768 K (1495°C) (Figure 1.24). Le cobalt a une forte tendance à l'oxydation, et peut former trois types d'oxydes : CoO , Co_2O_3 , et Co_3O_4 , qui existent sous différentes structures (cubique faces centrées, monocliniques,...).

Néanmoins sous forme de nanoparticules, les effets de taille créent des contraintes capables d'affecter l'organisation spatiale des atomes de cobalt, et de conduire à des structures géométriques différentes du matériau massif. Divers travaux théoriques ont donc été réalisés afin d'étudier le rôle de la taille et de la température sur ces structures.

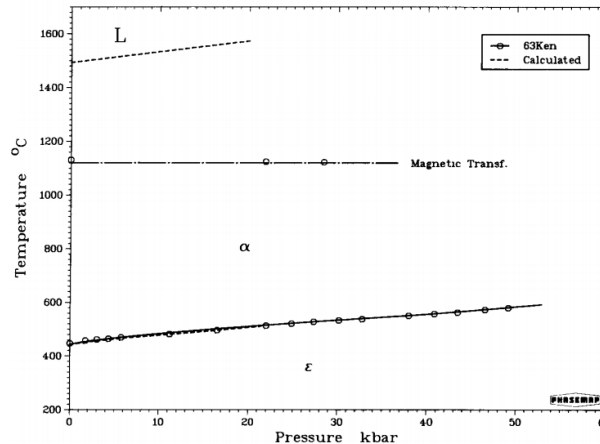


FIGURE 1.24 – Diagramme de phase du cobalt massif [99].

1.3.1.2 Etudes théoriques sur les nanoparticules de Co

Une étude sur des petits agrégats de Co, composés au maximum de 20 atomes, a été réalisée par S. Datta et al. en 2007 [47]. Leur objectif était de déterminer la structure énergétiquement stable des agrégats, en fonction du nombre d'atomes de Co, à l'aide de calculs quantiques fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT). La structure d'équilibre est celle permettant de maximiser l'énergie de dissociation par atome. Les calculs démontrent une compétition entre des structures fondées sur une organisation fcc distordue à tendance icosaédrique, et une organisation hexagonale de type cuboctaédrique. Pour des agrégats Co_N tels que $4 \leq N \leq 9$, la structure contrainte est composée de tétraèdres, ou d'une base bipyramidale octaédrique ($N=4$) au cœur qui est décorée par des tétraèdres. Pour $N=10$, le agrégat, constitué de deux pyramides pentagonales avec une base commune, est de type décaédrique, alors que pour $N=11$ l'organisation hexagonale cuboctaédrique est la plus favorable. Par la suite, une alternance d'agrégats icosaédriques et cuboctaédriques est

obtenue, jusqu'à une équivalence énergétique des deux structures pour $N=14$. Au-delà ($15 \leq N \leq 20$) la configuration la plus stable est hexagonale.

Par conséquent, les agrégats de Co_N ($N \leq 20$) peuvent adopter diverses géométries structurales, plus ou moins contraintes, non-périodiques ou périodiques, et principalement imposées par leur taille. Néanmoins, à taille fixe, des isomères structuraux peuvent présenter une stabilité comparable et être en compétition.

En 2012, G. Li et al. se sont intéressés à des agrégats plus gros de 2.5nm (Co_{561}) à 4.6nm (Co_{3871}), grâce à des simulations par dynamique moléculaire [100]. Leur objectif était de déterminer l'influence de la taille sur la configuration d'équilibre, à 50K, au cours du refroidissement des agrégats préalablement en phase liquide (1700K). Les auteurs précisent que l'influence de la structure initiale des objets avant leur fusion peut être ignorée, et que la vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour garantir que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque pas. Les simulations montrent que la température de fusion augmente avec le nombre d'atomes ($\sim 1400\text{K}$ à 1700K). De même, la transition de la phase liquide vers la structure solide d'équilibre s'effectue à d'autant plus basse température que les agrégats sont petits ($\sim 300\text{K}$ pour Co_{561} contre 1100K pour Co_{3871}). Finalement, les effets de contrainte à petites tailles favorisent des structures non-cristallines de type Ih pour des diamètres (D) de agrégats inférieurs 2.94nm, puis Dh pour $2.94\text{nm} \leq D \leq 3.40\text{nm}$, et enfin une organisation hcp, similaire à celle du Co massif, pour des agrégats de plus gros diamètres (Figure 1.25).

Dans le cadre de ce travail de thèse, il est nécessaire de confronter ces structures d'équilibre obtenues à l'issue d'un processus fusion/refroidissement, par G. Li et al. [100], à celles calculées lors d'une croissance atome par atome par S. Rives et al. [32]. Leur étude porte sur la croissance à 600K d'agrégats de Co de 4 à 600 atomes, soit jusqu'à une taille de 3nm. A petites tailles ($N \leq 55$) les structures les plus stables obtenues sont similaires à celles issues de simulations de type DFT ou basées sur des potentiels semi-empiriques [101], [102]. A plus grandes tailles, la croissance atome par atome engendre des pièges cinétiques, ce qui conduit à des géométries différentes de celles calculées dans le cas de simulations à nombre d'atomes fixé (hors croissance). Pour un nombre d'atomes inférieur à 200, les structures sont majoritairement polycosaédriques. Entre 200 et 286 atomes, la structure évolue jusqu'à former un décaèdre. Mais au-delà de cette taille, la croissance atome par atome conduit à la formation d'îlots d'organisation hcp sur les facettes (111). Ces îlots présentent des fautes d'empilement, et entraînent une évolution des agrégats décaédriques vers des agrégats icosédriques bien qu'ils soient plus gros. Cette évolution structurale de type Ih, Dh, puis Ih, avec l'augmentation de la taille des agrégats, est propre aux simulations de croissance atome par atome. Par conséquent, cette étude suggère que des structures non-cristallines, plus ou moins contraintes, pourraient être obtenues expérimentalement à des tailles supérieures à celles attendues dans le cadre de simulations qui ignorent la cinétique de croissance. De plus, une co-existence des phases du Co de type fcc et hcp serait possible, en raison de la formation de facettes (111) à tendance fcc, surmontées par des îlots d'organisation hexagonale.

Il est également important d'examiner l'influence de la réduction de taille sur l'organisation structurale du cobalt à haute température. S. Lu et al. [46] ont proposé une analyse par dynamique moléculaire des mécanismes de la transition solide-liquide de petites particules constituées au maximum de 56 atomes, dans une structure initialement stable à 50K. Soit trois types d'agrégats : Co_{38} (TOh), Co_{55} (Ih), Co_{56} (Ih + un adatome en surface). Globalement, ces trois agrégats présentent un stade de pré-fusion, avec co-existence des phases liquide et solide, avant la fusion totale de l'agrégat. La température de fusion est d'autant plus basse que le agrégat est petit. Néanmoins, il est essentiel de noter l'influence de la structure initiale sur le processus de fusion. La structure octaédrique tronquée n'est pas stable en température. La pré-fusion du Co_{38} (TOh), qui se produit de 500K à 690K,

s'accompagne d'une transition structurale vers son isomère icosaédrique. La pré-fusion donne lieu à une co-existence solide-liquide dans l'ensemble du agrégat. En revanche, les structures icosaédriques de 55 et 56 atomes sont stables avec l'augmentation de la température. Néanmoins, pour le agrégat Co_{56} , la présence de l'adatome greffé sur l' Ih_{55} modifie le mécanisme de pré-fusion. Si Co_{55} (Ih) subit une pré-fusion de 860K à 1050K, avec une co-existence solide-liquide dans l'ensemble de l'agrégat comme le Co_{38} , Co_{56} présente deux étapes de pré-fusion distinctes. La présence de l'adatome induit une pré-fusion de surface de 320K à 810 K, suivie d'une pré-fusion globale de 810K à 1050K. Ainsi de 320K à 810K, une coquille de Co liquide se forme en surface d'un cœur de Co solide.

Par conséquent, à taille réduite, la température entraîne une mobilité des atomes de Co qui peut modifier la structure géométrique du agrégat. De plus, la fusion des agrégats de cobalt se produit à une température bien inférieure à celle du matériau massif ($T_{\text{fusion}} = 1768 \text{ K}$), et est précédée par une ou plusieurs étapes de pré-fusion. Dans le premier stade, la pré-fusion peut concerner uniquement les atomes de surface en présence d'un adatome.

Bilan

Finalement, ces différentes études suggèrent que pour des agrégats de Co de taille $1.0 \leq D \leq 3.5 \text{ nm}$, il est plus favorable énergétiquement d'adopter des structures géométriques Ih ou Dh, contrairement au matériau massif qui se présente sous sa forme hexagonale à basse température. En revanche, dès lors que le nombre d'atomes est suffisant pour vaincre les effets de compression et de dilatation interatomiques prédominants à taille réduite, la structure évolue vers des cuboctaèdres d'organisation hexagonale compacte. De plus, cette compétition entre organisation "fcc" polytétraédrique, et hcp cuboctaédrique, est également mise en évidence au sein d'agrégats sub-nanométriques de quelques dizaines d'atomes (Co_N , $N \leq 20$). Cependant, de nombreux facteurs tels que la cinétique, la température de croissance, ou l'environnement, peuvent engendrer des pièges énergétiques, et figer la structure dans des états métastables, offrant alors un large éventail de possibilités structurales lors de l'élaboration expérimentale des nanoparticules de Co.

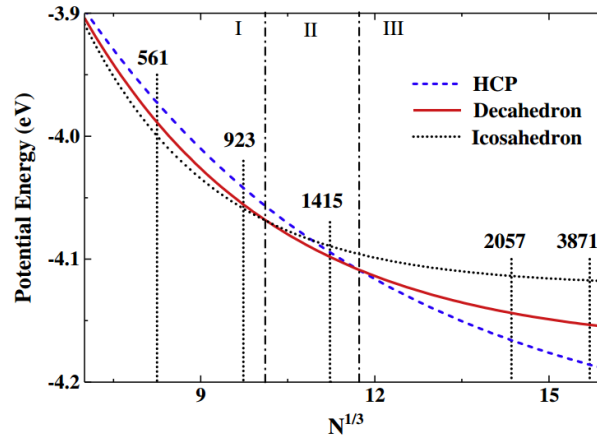


FIGURE 1.25 – Evolution de l'énergie potentielle par atome des agrégats de Co en fonction de leur taille pour différentes géométries structurales [100].

1.3.1.3 Etudes expérimentales sur les nanoparticules de Co

Depuis les années 1990, les méthodes d'élaboration des nanoparticules de Co se multiplient, dans le but d'accroître la maîtrise de l'organisation structurale des objets, et ainsi moduler aisément leur propriétés physico-chimiques.

Elaboration par voie physique

Plusieurs travaux, basés sur des méthodes d'élaboration par voie physique avec une croissance par condensation/agrégation en vol, ont été effectués.

M. Pellarin et al. [103] se sont intéressés à l'organisation structurale de nanoparticules libres de l'ordre de 1 à 6 nm (50 à 800 atomes), qui sont obtenues lors de l'agrégation d'atomes de Co, en phase vapeur, par le biais d'une pulvérisation laser suivie d'un refroidissement rapide dans un gaz d'hélium. Les caractérisations structurales sont réalisées in-situ et en vol grâce à des expériences de photoionisation près du seuil, et des mesures de spectrométrie de masse à temps de vol conventionnelle. Les nanoparticules de plus de 70 atomes sont composées d'une succession de couches concentriques, et possèdent une géométrie icosaédrique. La structure des plus petites particules (50 à 70 atomes) n'est pas clairement identifiée, les isomères icosaédriques et cuboactédriques seraient en compétition. Ce phénomène rejoint le scénario proposé par J. P. Bucher et al. [104] pour des agrégats libres de Co de 20 à 200 atomes, également élaborés par pulvérisation laser et refroidissement dans un gaz d'hélium. Les mesures in-situ de moments magnétiques de tels agrégats montrent que, sur une gamme de 55 à 70 atomes, le moment magnétique présente deux régimes distincts. Ce résultat indique la possibilité d'une coexistence de deux isomères structuraux au sein du faisceau de nanoparticules sondé.

En 2008, S. Rives et al. [32] ont étudié ex-situ la structure de nanoparticules de 3nm, élaborées de façon similaire, par microscopie électronique en transmission. Afin d'éviter l'exposition à l'air de l'échantillon, les agrégats ont été déposés sur une grille de cuivre avec une membrane de carbone, puis recouverts d'un film de carbone de 5nm. Les particules de Co présentent une organisation de type "fcc" avec une contraction des distances interatomiques de 6% . En s'appuyant sur leur modélisation par dynamique moléculaire fondée sur une croissance atome par atome (cf. 1.3.1.2), les auteurs ont démontré que ces contractions structurales sont typiques d'une géométrie icosaédrique.

D'autres caractérisations ex-situ par HRTEM ont été réalisées par R. Morel et al. sur des nanoparticules de 2 à 6nm [105]. Ces particules, déposées sur une grille de Cu avec une membrane de carbone, n'ont pas été encapsulées, et montrent des traces d'oxydation. Les particules de 2nm sont totalement oxydées et écartées de l'étude. Les nanoparticules plus grosses (4 à 6nm) possèdent une fine couche d'oxyde en surface, et sont icosaédriques (Figure 1.26).

Cette oxydation de surface a également été observée par G. Palasantzas et al. [106] sur des objets de 8nm. Les agrégats obtenus par pulvérisation magnétron, suivie d'une condensation en vol dans un gaz d'Ar, sont déposés sans protection sur des grilles de Cu recouvertes de carbone amorphe. Les spectres de diffraction électronique révèlent la présence de CoO fcc (Figure 1.27). Les plus petites particules de 2nm sont entièrement oxydées sous la forme CoO. Les autres particules présentent un cœur de Co métallique, et une coquille de CoO de 1 nm. Si ces nanoparticules de plus grande taille (8nm) sont majoritairement icosaédriques "fcc", une faible proportion de Co dans la phase hcp est également observée.

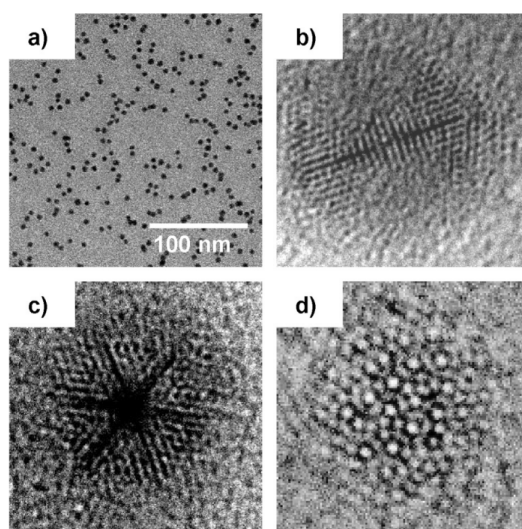


FIGURE 1.26 – (a) Images TEM de agrégats de Co de 2 à 6 nm. Images HRTEM d'un agrégat de Co icosaédrique de (b) 5 nm selon son axe de symétrie d'ordre 2, (c) 4 nm selon son axe de symétrie d'ordre 3, (d) 2.7 nm selon son axe de symétrie d'ordre 5 [105].

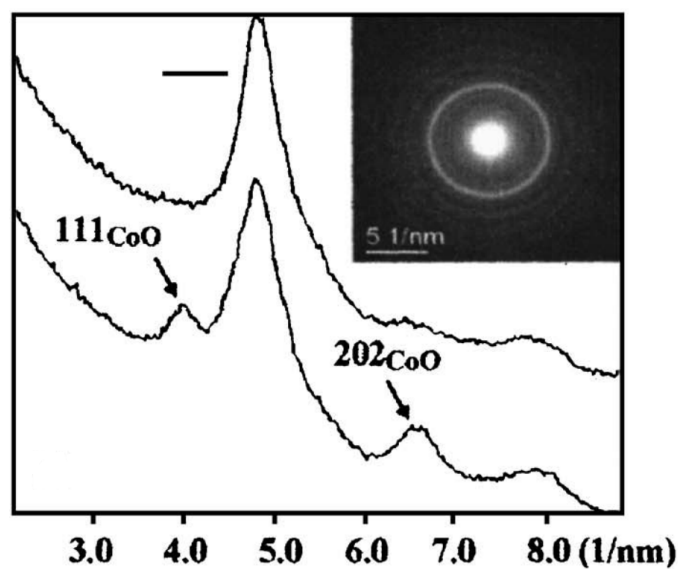


FIGURE 1.27 – Cliché de diffraction électronique et profils de diffraction électronique de nanoparticules de Co et CoO de 8 nm [106].

D'autres méthodes d'élaboration de nanoparticules de cobalt par voie physique sont possibles. Par exemple, L. G. Jacobsohn et al. [107] se sont intéressés à des nanoparticules de Co de 10nm élaborées par implantation ionique dans une matrice de SiO₂. D'après des mesures de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X effectuées suite à une abrasion de la matrice sur quelques dizaines de nanomètres par bombardement d'ions Ar⁺, aucune phase de siliciure ou d'oxydation du Co ne sont observées, assurant la formation d'agrégats de Co métalliques purs et en très faible interaction avec la matrice. A température ambiante, ces nanoparticules présentent majoritairement une organisation de type hexagonal, et une faible proportion de Co fcc. Dans le but d'atteindre l'équilibre thermodynamique, les particules sont recuites jusqu'à une température de 900 ° C. Après retour à la température ambiante, les expériences de diffraction électronique indiquent que l'organisation fcc prédomine. L. G. Jacobsohn et al. suggèrent que la phase hexagonale obtenue juste après l'implantation est causée par la vitesse de thermalisation de quelques nanosecondes des ions Co⁺, qui peut figer la structure dans un état hors équilibre. La mobilité atomique, induite par le recuit, permet alors une transition structurale vers la phase fcc qui est finalement plus stable énergétiquement pour ces nanoparticules d'une dizaine de nanomètre.

Cette transition structurale, d'une organisation hcp vers un arrangement fcc en température, avait déjà été observée par H. Sato et al. sur des particules plus grosses (20 à 50nm), supportées sur un substrat de SiO₂, et élaborées par agrégation en phase vapeur [108]. Après élaboration, les particules adoptent soit une structure fcc, soit une structure hcp, telle que la proportion d'agrégats d'organisation hcp augmente avec la taille des objets. Après recuit à 650 ° C, et retour à température ambiante, les nanoparticules qui ont atteint une taille de 200nm, présentent uniquement un arrangement fcc. Par conséquent, une inhibition de la transition de la phase fcc vers la phase hcp avec la descente en température est observée à l'échelle nanométrique, contrairement à la transition existante dans le diagramme de phase du cobalt massif.

Ces différentes études qui emploient des méthodes d'élaboration par voie physique, avec des vitesses de croissance très rapides, peuvent être confrontées aux travaux de W. Gong et al. [109] qui utilisent une technique de préparation par évaporation thermique sous ultra-vide. La vitesse de dépôt est bien plus lente, ce qui permet au système de se relaxer davantage au cours du dépôt, et de limiter l'apparition de géométries structurales métastables. Des nanoparticules de 20 à 30nm sont obtenues grâce à l'évaporation des atomes provenant d'un bloc de cobalt massif, et qui est porté à haute température par le biais d'un creuset en tungstène soumis à un fort courant. A température ambiante, bien que les particules élaborées soient d'une taille supérieure à 20nm, elles présentent une structure uniquement fcc. Ce résultat souligne le rôle essentiel des conditions cinétiques de croissance sur la structure des agrégats, ainsi que sur la stabilité de la phase fcc du Co à température ambiante à l'échelle nanométrique.

Bilan

Pour des tailles $D \leq 6\text{nm}$, ces travaux indiquent que les nanoparticules de Co adoptent une structure icosaédrique, aussi bien dans le cas d'agrégats libres étudiés in-situ, que d'agrégats enterrés dans une matrice, ou supportés sur un substrat amorphe et caractérisés ex-situ. Néanmoins, une exposition à l'air entraîne une oxydation du cobalt. Cette oxydation est totale, sous forme de CoO, pour des nanoparticules de taille $D \leq 2\text{nm}$. Pour des particules plus grosses, une coquille d'oxyde CoO se forme en surface d'un cœur de Co métallique.

Pour des tailles $D > 6\text{nm}$, selon les méthodes d'élaboration et les conditions cinétiques de croissance, une co-existence de nanoparticules de phase cubique faces centrées et hexagonale est possible.

Lorsque ces deux phases sont présentes, une augmentation du ratio de la phase hcp par rapport à la phase fcc est régulièrement observée avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. Néanmoins, plusieurs études sur la stabilité structurale, après recuit des particules, suggèrent que la phase hexagonale n'est pas stable, et qu'une transition structurale au profit de la phase cubique faces centrées se produit. Cette organisation cubique faces centrées est conservée après thermalisation lors du retour à température ambiante, contrairement à la transition fcc \rightarrow hcp observée dans le cobalt massif. De plus, certaines des méthodes de préparation par voie physique permettent d'obtenir une organisation purement cubique faces centrées même pour des particules de grandes tailles (20 à 30nm), et sans avoir recours à des traitements post-élaboration.

Elaboration par voie chimique

Les méthodes d'élaboration de nanoparticules de Co par voie chimique sont multiples, et peuvent conduire à la synthèse d'objets originaux avec des formes anisotropes [110], ou creusées [111]. De plus, pour une taille et une morphologie données, l'organisation structurale est modulée, et contrôlée, par la moindre variation des paramètres expérimentaux.

Des particules de 1.4nm et de 4.2nm en solution ont été élaborées par F. Dassenoy et al. [112], à partir de la décomposition d'un précurseur organométallique, en présence d'un polymère stabilisant. En changeant la nature du polymère, deux familles de particules de tailles distinctes sont obtenues. Le couplage des mesures in-situ par diffusion des rayons X aux grands angles, et ex-situ de microscopie électronique en transmission à haute résolution, met en évidence un effet de taille sur l'organisation structurale des objets. Les nanoparticules de 1.4nm sont non-périodiques et de structure polytétraédrique, alors que les particules de 4.2nm sont de structure hcp.

En revanche, Y. Song et al. [113] ont obtenu en 2006 trois familles de particules de taille moyenne comparable (4nm), mais présentant trois organisations structurales différentes. Ces nanoparticules sont synthétisées au sein d'un réacteur microfluidique, par la précipitation du Co suite à la réduction d'une solution de CoCl_2 . Le processus de croissance est interrompu brutalement, à l'instant souhaité, grâce à la mise en contact des particules avec une solution d'éthanol et des vapeurs de THF. Le flux de précurseurs dans le réacteur microfluidique, et le délai au bout duquel la croissance est interrompue, modifient l'arrangement atomique au sein des objets. Afin d'éviter l'oxydation du Co, les particules ont été conservées dans une enceinte sous gaz inerte. Pour les conditions les plus extrêmes (flux élevé, délai court), les particules de Co possèdent une organisation de type fcc. Pour des conditions intermédiaires (flux lent, délai court) les particules sont hcp. Et dans les conditions de synthèse les plus favorables à l'obtention d'une structure à l'équilibre thermodynamique (flux lent, délai long), les particules adoptent l'arrangement atomique de la phase ϵ du cobalt. Si ces trois structures sont identifiables sur les clichés de diffraction électronique, et les profils de spectroscopie de structure près du seuil d'absorption X, elles le sont plus difficilement sur les spectres de diffusion des rayons X (Figure 1.28 et 1.29). Les dimensions réduites, la dispersion en taille, et le désordre structural des nanoparticules, sont tels que la largeur des pics de diffusion ne permet pas de déterminer ces structures sans ambiguïté.

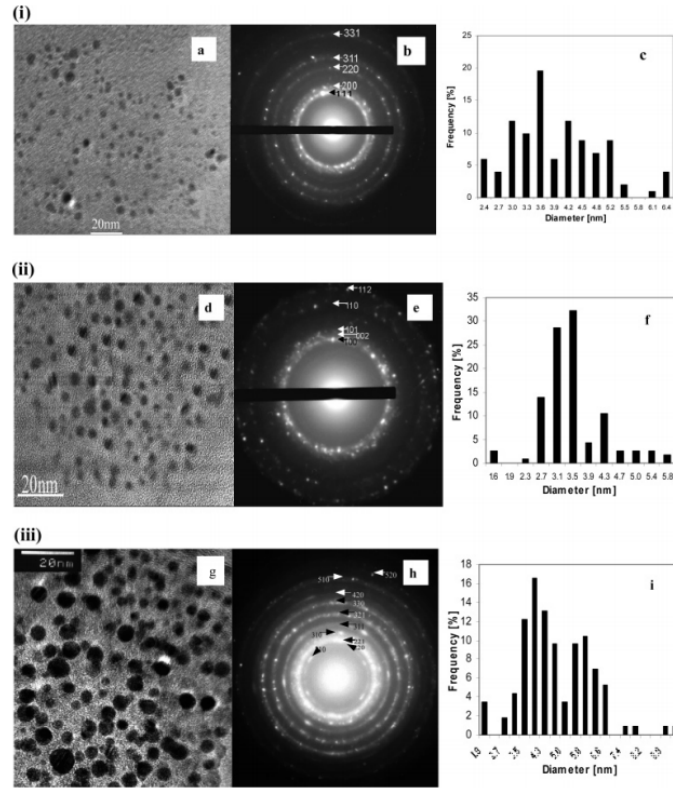


FIGURE 1.28 – Images TEM, clichés de diffraction électronique, et histogrammes de taille : (i. a-c) de nanoparticules de Co fcc, (ii. d-f) de nanoparticules de Co hcp, (iii. g-i) de nanoparticules de Co ϵ [113].

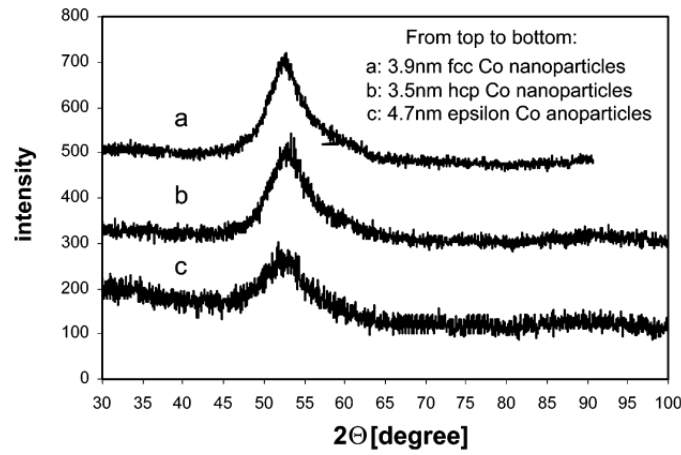


FIGURE 1.29 – Spectres de diffusion des rayons X aux grands angles de nanoparticules de Co présentant différentes organisations structurales. (a) Nanoparticules de Co de structure fcc, (b) hcp, (c) ϵ [113].

Récemment, M. Staniuk et al. [114] ont également observé les phases fcc et hcp du cobalt grâce à des mesures d'absorption et de diffusion X, in-situ et lors de la croissance, de nanoparticules de 5nm dispersées dans une solution colloïdale, et élaborées à partir de la réduction d'agents précurseurs dans un solvant contenu dans une cuve à micro-ondes.

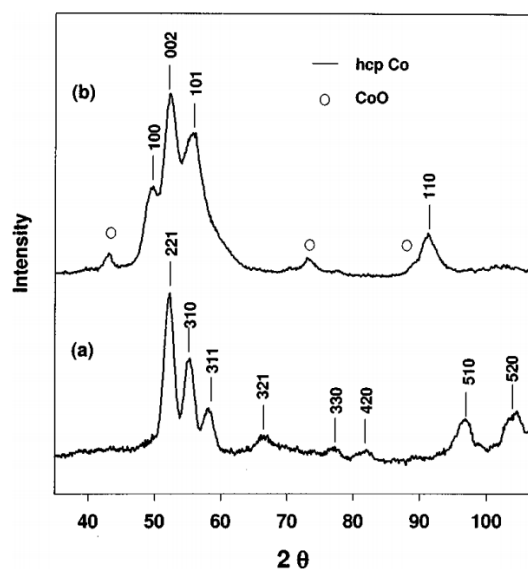


FIGURE 1.30 – Spectres de diffusion des rayons X aux grands angles de nanoparticules de Co de 9nm (a) de structure ϵ après élaboration, et (b) de structure hcp après recuit à 300 ° C sous vide pendant 3h [115].

La phase ϵ a aussi été mise en évidence par S. Sun and C. B. Murray [115] lors de l'étude de nanoparticules de Co de 3 à 9nm, préparées en solution à partir de la réduction de chlorure de cobalt en présence d'agents stabilisants. La nature de l'agent stabilisant permet de contrôler la taille des objets. A température ambiante, post-élaboration, l'ensemble des nanoparticules présente une organisation structurale dans la phase ϵ . Néanmoins, le recuit à 300 ° C provoque une transition structurale de la phase ϵ vers la phase hexagonale, sans modification significative de la taille des objets (Figure 1.30). Puis, un recuit à 500 ° C induit une ré-organisation atomique de type fcc, qui persiste après thermalisation à température ambiante.

Ces études montrent que certaines nanoparticules de Co élaborées par voie chimique présentent un arrangement atomique de type hcp, ou ϵ , dès une taille de l'ordre de 3-4nm. De plus, la cohérence structurale de ces particules, qui présentent peu de défauts, permet de discerner les différentes phases fcc, hcp et ϵ .

En revanche, d'autres méthodes d'élaboration, ou d'autres conditions expérimentales, peuvent conduire à des structure amorphes, ou à des particules qui possèdent un grand nombre de défauts et de fautes d'empilement.

Par exemple, en 2009, Y. Song et al. [116] ont élaboré des particules de 4nm amorphes, en modifiant les conditions de température par rapport à leurs travaux de 2006 qui avaient été effectués à température ambiante [113]. En imposant une température de 50 ° C dans le réacteur microfluidique, et une température basse de 4 ° C lors du blocage de la croissance dans la solution d'éthanol sous vapeur de THF, la vitesse de refroidissement est élevée ($7 \cdot 10^{14} \text{ K.s}^{-1}$), et devient comparable à celle permettant d'obtenir un métal massif conventionnel sous sa forme amorphe ($1 \cdot 10^{15} \text{ K.s}^{-1}$). Les particules obtenues sont stables, mais elles présentent une organisation atomique désordonnée, aucune phase structurale n'est identifiable.

Ce désordre structural est aussi observé dans des objets de plus grande taille. Les nanoparticules de 8nm, obtenues par J. Legrand et al. [117] en solution colloïdale à partir de micelles inverses, présentent de multiples défauts, dont des fautes d'empilement. De plus, des mesures par microscopie électronique en transmission en haute résolution indiquent que la distance interatomique moyenne est dilatée par rapport aux différentes phases structurales du matériau massif. Aucune coquille d'oxyde de Co n'est observée. Par conséquent, les auteurs ne peuvent pas discriminer une organisation de type fcc, d'une organisation de type hcp, puisque ce désordre structural peut aussi bien correspondre à un arrangement atomique fcc fauté que hcp fauté, ou même à une co-existence de ces deux phases.

Bilan

Les méthodes d'élaboration par voie chimique permettent d'obtenir des particules de Co organisées et de structure contrôlée dès les petites tailles (3nm), mais aussi des objets amorphes ou présentant de nombreux défauts structuraux, et ce jusqu'à de grandes tailles (10nm). Les organisations atomiques hexagonale compacte et ϵ du cobalt sont observées au sein des nanoparticules, ainsi que l'arrangement fcc qui n'est pourtant stable qu'au-dessus de 422 °C dans le massif. Ces résultats soulignent le rôle essentiel des techniques de préparation, et des conditions expérimentales, sur la structure des particules. Cependant, les blocages cinétiques régulièrement imposés par ces méthodes, et l'influence des agents stabilisants, n'assurent pas la stabilité de ces particules lors de leur rinçage avant dépôt sur un substrat, ou lors de traitements postérieurs (recuit thermique, exposition à l'air,...). Bien que les études de stabilité en température de ces particules soient rares, les travaux de S. Sun and C. B. Murray [115] sur l'évolution structurale de nanoparticules d'une dizaine de nanomètres à l'issue de leur recuit thermique suggèrent que la phase fcc serait la plus favorable énergétiquement.

1.3.2 Les nanoparticules d'Ag

1.3.2.1 L'Ag à l'échelle du matériau massif

L'argent est un métal noble de structure électronique 5d. Sa structure cristalline est cubique faces centrées dès les basses températures jusqu'à sa température de fusion de 1233K (960°C) à pression atmosphérique.

L'argent massif est un métal inerte, peu oxydable, recherché pour sa ductilité, ses propriétés antibactériennes, et son éclat blanc. Cependant, à l'échelle nanométrique, les effets de confinement et l'importance des sites de surface lui confèrent de nouvelles propriétés optiques [11], et le transforment en un catalyseur performant [118]. L'émergence de ces nouvelles propriétés physico-chimiques résulte principalement des géométries structurales particulières des nanoparticules d'Ag.

1.3.2.2 Etudes théoriques sur les nanoparticules d'Ag

Structures des agrégats d'Ag

Les structures d'équilibre à 0K des nanoparticules d'Ag libres ont été étudiées à l'aide de différentes méthodes numériques.

En 1997, D. R. Jennison et al. [119] ont utilisé des calculs ab-initio pour déterminer la géométrie de agrégats de 55, 135 et 140 atomes. Pour l'ensemble de ces tailles, la structure icosaoédrique est la plus stable énergétiquement. Les icosaoédres présentent une contraction des distances interatomiques intercouches de l'ordre de 6% par rapport au massif.

En 2004, les simulations de dynamique moléculaire réalisées par C. Mottet et al. [48], sur des agrégats composés de 10 à 1.10^5 atomes, s'accordent avec l'étude de D. R. Jennison et al. . Ces calculs, basés sur un potentiel semi-empirique de liaisons fortes, indiquent que pour des petits agrégats d'Ag_N ($N \leq 200$ atomes), la géométrie icosaédrique est la plus stable. Les couches concentriques internes sont soumises à des compressions, tandis que les distances interatomiques moyennes de la couche externe sont dilatées. Pour $200 \leq N \leq 20\,000$ atomes, l'arrangement atomique reste non-périodique, mais les particules sont décaédriques. Puis, pour des objets de plus grande taille, la structure octaédrique tronquée est la moins coûteuse énergétiquement (Figure 1.31).

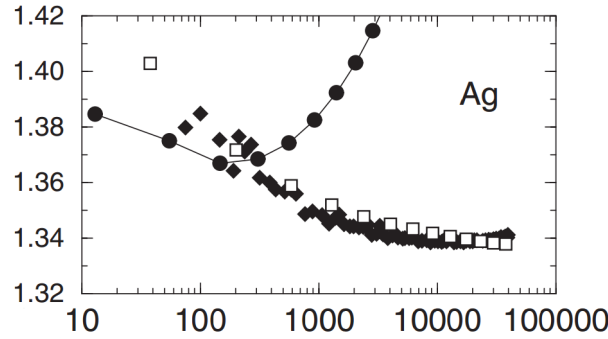


FIGURE 1.31 – Evolution du paramètre Δ (eV) ($\Delta = (E_{\text{agrégat}} - NE_{\text{cohésion}})/N^{2/3}$) en fonction du nombre d'atomes N pour des agrégats d'Ag à 0K présentant différentes géométries structurales : icosaédrique (Ih - cercles pleins), décaédrique (Dh - losanges pleins), et cubiques faces centrées (fcc - carrés) [48].

Néanmoins, ces structures relaxées à 0K sont issues de calculs qui négligent le rôle de l'agitation thermique sur la structure d'équilibre des nanoparticules. D'autres études structurales ont été effectuées à partir de la cristallisation d'agrégats préalablement fondus à haute température.

En 2009, Tian et al. [120] se sont intéressés à l'arrangement atomique au sein de agrégats d'Ag libres de 500, 1000, 1500 et 2000 atomes (1.5 à 10 nm), préalablement fondus à 1273K, et refroidis jusqu'à 273K avec une vitesse de 1.10^{11}K.s^{-1} (DM). Le changement de phase liquide-solide s'effectue à une température d'autant plus basse que les objets sont petits (668 à 860K), et ils présentent une organisation structurale non-périodique. Les agrégats de 500 et 1500 atomes sont des icosaèdres, tandis que ceux de 1000 et 2000 atomes sont décaédriques. L'étude détaillée de l'ensemble de ces structures révèle une co-existence des configurations hcp métastable et fcc. Néanmoins, ces structures sont très dépendantes de la vitesse de refroidissement des nanogouttes d'argent. Ce phénomène a été mis en évidence en 2008 [121] sur les agrégats de 500 atomes. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1.10^{13}K.s^{-1} , les agrégats sont amorphes. En deçà, la proportion de la phase hcp diminue au profit de la phase fcc avec la diminution de la vitesse de refroidissement.

Un comportement structural similaire est observé sur des particules d'Ag de 4.4nm par Lobato et al. [122] dans le cadre d'une simulation par dynamique moléculaire. Une nanogoutte d'Ag₂₈₆₉ portée à 1500K, et refroidie à une vitesse de $1.6.10^{13}\text{K.s}^{-1}$ jusqu'à 300K, conduit à la formation d'une particule métallique amorphe. En revanche, pour une vitesse de refroidissement de $1.6.10^{12}\text{K.s}^{-1}$, les atomes s'organisent et forment une particule polycristalline où coexistent des arrangements fcc et hcp.

La mobilité atomique au sein des agrégats, qui est pilotée par la température, a un rôle essentiel sur la géométrie des nanoparticules d'Ag. Les structures obtenues à 300K, à l'issue d'une transition

liquide-solide pour différentes vitesses de refroidissement, peuvent présenter des géométries icosaoédriques pour des tailles supérieures à celles calculées à 0K, mais aussi des arrangements périodiques à longue distance à des tailles inférieures. Ces études démontrent que la prise en compte de nouveaux paramètres, dans le but de s'approcher des conditions expérimentales, est susceptible d'apporter un large panel de possibilités structurales pour les agrégats d'Ag.

Dans le cadre de plusieurs travaux expérimentaux, l'élaboration des nanoparticules d'Ag a d'ailleurs conduit à l'obtention de particules ordonnées à petite taille (2 à 3nm [123], [33]), et d'objets non-périodiques à plus grandes tailles, tels que des icosaoédres de 8 à 15nm [124], [125]. Afin de comprendre les mécanismes à l'origine de telles structures, des études théoriques prenant en compte de nouveaux paramètres, tels que la cinétique et la température de croissance, ont été nécessaires.

En 2000, Baletto et al. [126] ont étudié par dynamique moléculaire les structures d'équilibre d'agrégats d'Ag_N (N ≤ 150 atomes) lors d'une croissance atome par atome, en fonction du flux d'atomes et de la température de croissance. La croissance des agrégats initialement de 55 atomes jusqu'à 150 atomes est suivie à 400K, 500K, et 600K. Pour ces températures et un flux d'atomes modéré, l'ensemble des structures obtenue est non-périodique de type icosaoédriques, décaoédriques, ou une hybridation de ces deux géométries. A 400K et 500K, l'ajout d'atomes sur les Ih₅₅ entraîne une transition vers une géométrie décaoédrique qui s'achève à 75 atomes. Cette structure persiste jusqu'à 150 atomes pour la croissance à 500K, alors qu'à 400K une seconde transition structurale vers une géométrie icosaoédrique a lieu. A 600K, la diffusion atomique est telle que la structure initiale de l'agrégat de 55 atomes est instable. Au cours de la croissance atome par atome, la géométrie de l'agrégat correspond à une hybridation des géométries Ih et Dh jusqu'à adopter une structure Ih en fin de croissance. Ces calculs démontrent qu'il existe des températures pour lesquelles une croissance atome par atome peut entraîner des transitions structurales successives de type Ih → Dh → Ih. Cependant, pour des croissances à des températures T ≤ 400K, la structure obtenue en fin de croissance est affectée par la cinétique du dépôt. En effet, un flux d'atomes plus rapide favorise des géométries hybrides peu stables. A 400K, un tiers des agrégats obtenus ne sont plus Ih mais Dh. A 500K et 600K, les structures les plus stables en fin de croissance sont toujours le Dh et l'Ih.

En 2001, l'étude de croissance atome par atome a été poursuivie sur des agrégats allant jusqu'à 600 atomes [35], pour un flux d'atomes rapide, et des températures de 350K à 650K, afin de s'approcher des conditions cinétiques des travaux expérimentaux de D. Reinhard et al. [33]. Pour les températures T ≤ 400K, les agrégats de 150 atomes, majoritairement Ih, continuent à croître selon une géométrie icosaoédrique, jusqu'à 600 atomes, par le biais d'une croissance couche par couche. Ces icosaoédres métastables possèdent de multiples défauts, mais ils n'évoluent pas vers une structure énergétiquement plus favorable car les basses températures limitent la diffusion atomique. Pour les températures 450K ≤ T < 550K, les agrégats de 150 atomes, qui ont conservé la structure décaoédrique atteinte dès 75 atomes, évoluent vers une organisation Ih. Cette transition peut s'effectuer selon deux mécanismes de croissance. Le premier correspond à la formation d'îlots selon un empilement icosaoédrique en surface des particules, ce qui crée un axe de symétrie d'ordre cinq. Celui-ci se propage alors jusqu'au centre de la particule, avec l'apport progressif de matière, jusqu'à former un icosaoédre de 309 atomes. Le second correspond à la formation d'une large couche de surface, d'empilement icosaoédrique, qui provoque également la formation d'une symétrie d'axe cinq, qui se propage dans le volume de l'agrégat. La transition Dh → Ih s'effectue plus progressivement, et l'arrangement icosaoédrique est atteint à partir de 561 atomes. Quel que soit le mécanisme à l'origine de la transition Dh → Ih, la géométrie Ih est maintenue jusqu'en fin de dépôt à l'issue de la croissance de ces icosaoédres métastables. En revanche, à 600K, les agrégats instables de 150 atomes à tendance Ih adoptent une structure Dh dès 192 atomes, et conservent cette géométrie jusqu'en fin de

croissance. Bien que des empilements icosaédriques se forment en surface des décaèdres, le système ne possède pas assez d'énergie pour que cet empilement Ih se propage dans le volume de l'agrégat, il évolue spontanément vers un empilement décaédrique avec l'apport d'atomes supplémentaires. Enfin, à $T \geq 650\text{K}$, l'organisation TOh fcc est la plus favorable à partir de 280 atomes.

Finalement, dans le cadre d'une croissance atome par atome, les études numériques suggèrent que des agrégats Ih sont majoritairement attendus à petites tailles ($D \leq 2\text{nm}$). Puis, à plus grande taille, la géométrie décaédrique est minoritaire, à cause de la cinétique de croissance qui favorise des transitions $Dh \rightarrow Ih$ à basses températures ($T < 550\text{K}$), et $Dh \rightarrow \text{TOh fcc}$ à partir de 650K. La structure décaédrique est uniquement favorable à des tailles intermédiaires de 3-4nm à des températures de croissance de l'ordre de 500K.

1.3.2.3 Etudes expérimentales sur les nanoparticules d'Ag

Structure des nanoparticules d'Ag élaborées par voie physique et chimique

Expérimentalement, il existe un large panel de méthodes d'élaboration par voie physique et chimique, qui permettent de former des nanoparticules d'Ag de différentes tailles, morphologies, et structures. Certaines nanoparticules sont étudiées en tant qu'agrégats libres, d'autres en solution, ou bien supportées sur des substrats amorphes ou cristallins, ou encore enterrées dans des matrices, en fonction des méthodes de préparation, et des applications expérimentales recherchées.

Elaboration par voie physique

Plusieurs études structurales de nanoparticules d'Ag de taille de 1 à 10nm, élaborées par aggrégation en vol en phase vapeur, ont été réalisées.

M. A. Gracia-Pinilla et al. [127] se sont intéressés à des objets de 1 à 5nm, obtenus à partir d'une vapeur saturée en atomes d'Ag, issus du bombardement ionique d'une cathode métallique, avant nucléation au contact d'un mélange d'Ar et d'He gazeux. Les caractérisations ex-situ par HRTEM de ces nanoparticules indiquent des structures icosaédriques, et une faible proportion de décaèdres pour des tailles de 4 à 5nm.

Cependant, une évolution structurale différente a été observée par A. Volk et al. [123] en fonction de la taille d'agrégats de 2 à 4nm élaborés à très basse température ($T \sim 0.37\text{K}$). Les atomes d'Ag, évaporés thermiquement, nucléent en vol lors de l'introduction d'un jet de gouttelettes d'He liquide. Les particules d'Ag formées sont alors déposées in-situ sur des grilles de TEM, puis caractérisées ex-situ. Trois organisations structurales différentes sont observées pour trois diamètres moyens ($D_{\text{moy.}}$) distincts. Les particules de plus petites tailles ($D_{\text{moy.}} = 2.6\text{nm}$) sont constituées d'un monodomaine fcc, celle de tailles intermédiaires ($D_{\text{moy.}} = 3.4\text{nm}$) sont décaédriques, alors que les plus grosses ($D_{\text{moy.}} = 3.9\text{nm}$) sont des icosaèdres. Cette évolution structurale, de type fcc \rightarrow Dh \rightarrow Ih avec la taille des particules, est en désaccord avec les structures attendues dans le cadre d'une minimisation purement énergétique du système. Les auteurs attribuent de telles géométries aux conditions de croissance hors équilibre (vitesse de nucléation rapide, très basse température) qui favorisent un arrangement structural métastable des nanoparticules.

Malgré le coût énergétique dû aux déformations structurales au sein d'icosaèdres de 5nm, les travaux précédents démontrent que cette géométrie est possible à de telles tailles expérimentalement, et qu'elle peut être majoritaire. En outre, des icosaèdres bien plus gros, et stables en température, ont également été observés.

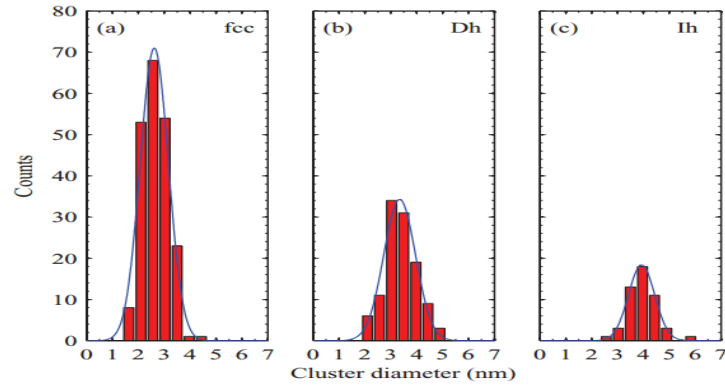


FIGURE 1.32 – Histogrammes de taille des nanoparticules d'Ag de structure (a) fcc ($D_{\text{moy.}} = 2.6\text{nm}$), (b) Dh ($D_{\text{moy.}} = 3.4\text{nm}$), (c) Ih ($D_{\text{moy.}} = 3.9\text{nm}$) [123].

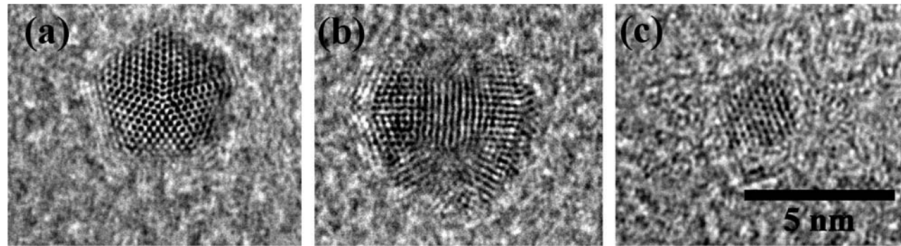


FIGURE 1.33 – Images HRTEM des nanoparticules d'Ag de structure (a) Ih ($D_{\text{moy.}} = 3.9\text{nm}$), (b) Dh ($D_{\text{moy.}} = 3.4\text{nm}$), (c) fcc ($D_{\text{moy.}} = 2.6\text{nm}$) [123].

D. Reinhard et al. [33] ont étudié in-situ la structure de nanoparticules d'Ag libres, de 2 à 11nm, grâce à des mesures de diffraction électronique de ces agrégats en vol. Cette expérience in-situ permet non seulement de s'affranchir de tous risques de pollution des particules, mais aussi des éventuelles interactions avec un environnement quelconque (substrat, matrice, solution,...) qui peuvent influencer l'arrangement atomique au sein des objets. L'évaporation thermique des atomes d'Ag qui rencontrent un gaz inerte à température ambiante provoque la nucléation et la formation des nanoparticules en quelques nanosecondes. Les particules de diamètre $D \leq 3\text{nm}$, présentent un arrangement atomique fcc avec des fautes d'empilement ou sont icosaoédriques. Pour des tailles de 3 à 5nm, les structures décaédriques et icosaoédriques coexistent. Pour des tailles supérieures ($5\text{nm} \leq D \leq 11\text{nm}$), les particules sont soit icosaoédriques, soit constituées de plusieurs domaines d'organisation fcc. En revanche, la géométrie décaédrique est inexistante. En outre, pour ces grandes tailles, la proportion de particules Ih par rapport à la structure fcc est fonction de la température d'évaporation des atomes d'Ag. Pour les plus faibles températures ($1260^\circ\text{C} \leq T_{\text{évap.}} \leq 1300^\circ\text{C}$) la structure Ih est majoritaire, alors qu'elle disparaît à $T_{\text{évap.}} = 1400^\circ\text{C}$, au profit de la structure fcc. L'existence des icosaoédres de grande taille est attribuée à la cinétique de croissance très rapide, qui limite la relaxation structurale, et favorise la croissance de telles structures métastables. Néanmoins, l'augmentation du nombre de grosses particules fcc avec la température d'évaporation montre que la mobilité atomique, associée à cette énergie thermique, est suffisante pour permettre des réorganisations structurales. La diffusion atomique entraîne alors une transition de la géométrie icosaoédrique vers la structure fcc plus favorable énergétiquement.

Il est intéressant de confronter l'ensemble de ces travaux basés sur une méthode d'aggrégation en vol, avec des vitesses de croissance élevées et un refroidissement rapide des atomes préalablement en

phase vapeur, à une méthode d'élaboration par voie physique qui permet une cinétique de croissance plus lente et qui favorise davantage l'obtention d'une structure à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cadre de son travail de thèse de doctorat dans notre groupe (2013), Z. Kataya [26] a étudié la structure de nanoparticules d'Ag de 2 à 8 nm, élaborées sous ultra-vide grâce à une méthode d'évaporation par bombardement électronique, suivie d'une condensation sur substrat amorphe de type C/SiO₂/Si. Les atomes diffusant sur le substrat sont piégés sur des défauts de surface. Ils constituent alors des sites de nucléation qui entraînent une croissance atome par atome des nanoparticules. Les flux d'atomes très faibles permettent une cinétique de croissance de plusieurs heures. A température ambiante, les particules de 2 à 3 nm sont icosaédriques, ou présentent une organisation fcc avec de nombreux défauts plans. Ces petites particules supportées présentent donc des structures proches de celles des agrégats libres étudiés in-situ par D. Reinhart et al. [33]. Néanmoins, pour les tailles intermédiaires ($3\text{nm} \leq D \leq 6\text{nm}$) seule la géométrie décaédrique est observée. A plus grande taille ($6\text{nm} \leq D \leq 8\text{nm}$), certaines particules adoptent une structure icosaédrique, et la structure fcc multi-domaines est majoritaire à grande taille. Afin d'étudier la stabilité structurale de ces agrégats, des recuits thermiques jusqu'à 400 °C ont été effectués. La mobilité atomique entraîne une augmentation de la taille des particules par des phénomènes de mûrissement d'Oswald, et de coalescence dynamique, qui conduit à la formation de nanoparticules décaédriques de 3 nm à 5 nm, et de structure Ih ou fcc multi-domaines de 5 à 8 nm. Cependant, la structure Ih devient majoritaire à grande taille, ce qui signifie que les phénomènes de diffusion atomique en température sont à l'origine de réorganisations structurales, qui favorisent une géométrie icosaédrique fortement contrainte à grande taille, au détriment de la structure fcc. Lors de l'élaboration en température (200 °C), la structure décaédrique obtenue aux tailles intermédiaires disparaît.

Elaboration par voie chimique

D'autres études structurales sur des nanoparticules élaborées par voie chimique ont été effectuées.

Par exemple, S. Carturan et al. [128] se sont intéressés à la structure de particules d'Ag de l'ordre de 3 nm, enterrées dans une matrice transparente à base de polymères fluorés (préalablement dopée au potassium). L'élaboration de ces particules d'Ag repose sur un échange ionique des ions K⁺ et Ag⁺ au sein de la matrice lors de son immersion dans une solution d'AgNO₃. Après réduction par traitement thermique à 300 °C sous atmosphère d'hydrogène, des mesures de diffusion des rayons X et d'HRTEM indiquent que les nanoparticules d'argent de 3 nm présentent une structure monodomaine d'organisation fcc.

G. Battaglin et al. [129] ont aussi observé une organisation de type fcc au sein de particules d'Ag de 6 à 8 nm, et enterrées dans un verre de silice par le biais d'une méthode d'élaboration également basée sur un processus d'échange ionique, suivie de traitements thermiques, puis d'irradiations par faisceau d'ions He et laser. D'après des mesures d'EXAFS et de diffusion des rayons X, les nanoparticules de 6 nm présentent une légère contraction des distances interatomiques (<1%), alors que celles de 8 nm ne sont pas contraintes, et présentent une organisation fcc semblable à celle de l'Ag massif.

Si ces travaux démontrent l'existence de particules de taille inférieure à 8 nm avec un arrangement atomique fcc, des particules plus grosses de structures icosaédriques et décaédriques sont également observées dans le cadre d'élaborations par voie chimique.

Q. Zhang et al. [125] ont étudié par HRTEM la structure d'une distribution de nanoparticules d'Ag, de diamètre moyen $D = 9.1 \pm 3.6\text{nm}$, synthétisées en solution colloïdale par une méthode polyol. Pour de faibles concentrations du précurseur d'Ag, les plus petites particules de la distribution adoptent des structures de type Dh ou TOh, alors que des icosaèdres de 10 à 12nm sont observés. De plus, une disparition des structures Dh et TOh, au profit de la structure Ih, a lieu avec l'augmentation de la concentration du précurseur. Ainsi, plus la cinétique de croissance est rapide, plus la structure Ih est abondante. Ce phénomène souligne l'influence des conditions cinétiques sur les facteurs thermodynamiques du système, ainsi que l'importance des blocages cinétiques qui favorisent des structures métastables (Figure 1.34).

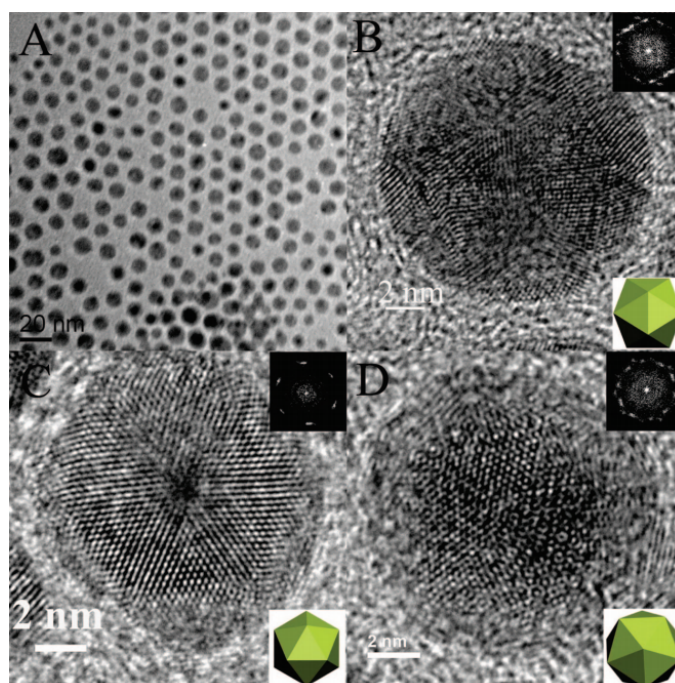


FIGURE 1.34 – (A) Image TEM de nanoparticules d'Ag de diamètre moyen $D = 9.1 \pm 3.6\text{nm}$. Images HRTEM des icosaèdres selon les axes de symétrie (B) deux, (C) trois, et (D) cinq [125].

Y. Sun et al. ont également obtenu des structures icosaédriques dans une gamme de taille de 4 à 15nm, pour des nanoparticules d'Ag élaborées en solution colloïdale en présence d'agents réducteurs organiques [124] , [130].

Si la structure icosaédrique est régulièrement observée pour des tailles de 10 à 20nm, les méthodes d'élaboration par voie chimique permettent également d'exploiter les blocages cinétiques, au cours de la croissance des nanoparticules en solution, afin de synthétiser de grosses particules décaédriques (50 à 100nm)[11], [131]. Par exemple, les nanoparticules d'Ag élaborées par Y.Gao et al. [132], lors de la réduction d'AgNO₃ dans un solution de DMF et PVP, sont des décaèdres de 100nm qui résultent de l'auto-assemblage en solution de tétraèdres individuels préalablement formés.

Bilan

D'après l'ensemble de ces études expérimentales, l'arrangement atomique des nanoparticules d'Ag peut aussi bien être non-périodique (Ih, Dh), que périodique (fcc), sur diverses gammes de taille. Ces résultats démontrent alors le rôle essentiel des conditions cinétiques de croissance sur les facteurs thermodynamiques du système. Les pièges cinétiques sont nombreux, même pour des vitesses d'élaboration lentes, et conduisent à l'obtention de structures non prédites dans le cadre de considérations purement énergétiques. Ainsi des structures périodiques fcc peuvent être obtenues dès les petites tailles ($D \leq 3\text{nm}$), alors qu'à plus grandes tailles des structures non-périodiques contraintes et métastables, majoritairement icosédriques, peuvent devenir prédominantes.

Etude de la fusion des nanoparticules d'Ag

En raison du nombre réduit d'atomes, d'un ratio surface/volume plus élevé, et d'une plus faible coordinence moyenne par atome, la température de fusion des nanoparticules d'Ag est inférieure à celle du matériau massif (1233K soit 960°C). Par exemple, les travaux théoriques par dynamique moléculaire de Q. Jiang et al. [50], basés sur l'évolution du déplacement moyen des atomes au sein de nanocristaux d'Ag en fonction de la température, prédisent une température de fusion de 200°C , 375°C , 500°C , pour des diamètres respectifs de 3nm, 4nm, et 5nm. Néanmoins, les interactions des nanoparticules avec leur environnement peuvent significativement modifier la température de fusion. Expérimentalement, plusieurs études sur la fusion de nanoparticules d'Ag supportées ont été réalisées.

En 2012, T. Yonezawa et al. [133] ont observé en temps réel, à l'aide de mesures HRTEM, la fusion de nanoparticules d'Ag de 5 à 40 nm, élaborées in-situ, et supportées sur des billes de silice, elles-mêmes disposées sur un filament en tungstène. La fusion des nanoparticules de 5nm se produit à une température de 580°C .

La même année, S.A. Little et al. [134] ont étudié par spectroscopie ellipsométrique, la fusion en temps réel de nanoparticules d'Ag de 3 à 10 nm, élaborées in-situ par pulvérisation magnétron et condensation sur une surface de silice amorphe. Les résultats indiquent que la température de fusion des particules de 3nm est de l'ordre de 500K ($\sim 230^\circ\text{C}$), et celle des particules de 10nm de l'ordre de 775K ($\sim 500^\circ\text{C}$). En outre, la comparaison des images de TEM et des spectres de diffusion des RX, mesurés avant et après la fusion des nanoparticules, démontrent que des agrégats plus gros, mais amorphes, sont obtenus après retour à température ambiante (Figure 1.35).

Néanmoins, selon les conditions expérimentales de température et de pression, les travaux de I. Shyjumon et al. (2006) [56] suggèrent que la fusion des nanoparticules d'Ag peut s'accompagner de la vaporisation immédiate des atomes d'Ag. Les nanoparticules étudiées sont obtenues par pulvérisation magnétron, suivie d'une aggrégation en phase vapeur sous gaz d'Ar, avant d'être déposées sur un substrat de Si(100). La fusion est alors suivie en temps réel par diffusion des RX aux grands angles, et pour plusieurs échantillons contenant des familles de particules monodisperses de différentes tailles moyennes (8 à 17nm). La fusion des nanoparticules de 8nm (resp. 17nm) se produit à une température de l'ordre de 780K soit 507°C (resp. 925K soit 652°C). En outre, les spectres de diffusion, après retour à température ambiante, indiquent qu'aucun domaine cohérent d'Ag ne se reforme lors de la descente en température. Les échantillons sont alors recuits, mais aucune trace de nanoparticules d'Ag n'est observée. Les auteurs suggèrent que la fusion à basse pression des particules est suivie d'un processus d'évaporation des atomes d'Ag.

Finalement, la fusion de nanoparticules d'Ag de taille inférieure à 5nm est régulièrement observée expérimentalement pour une température inférieure à 600°C .

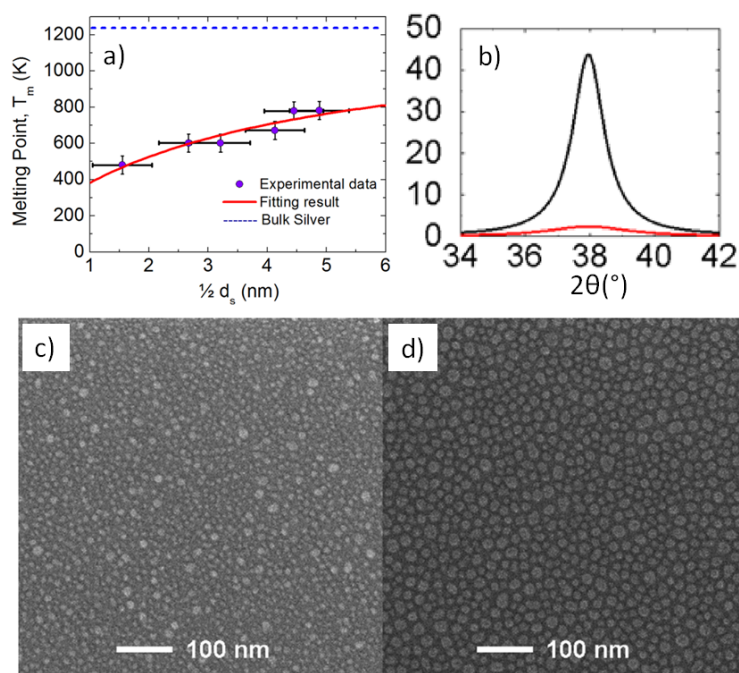


FIGURE 1.35 – (a) Evolution de la température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules d'Ag. (b) Spectres de diffusion des rayons X aux grands angles des nanoparticules avant traitement thermique (en noir), et après traitement thermique (en rouge). Images SEM d'une population de nanoparticules (c) de diamètre moyen de 8.4 nm avant traitement, et (d) après traitement thermique [134].

1.4 Etat de l'art du nanoalliage AgCo

1.4.1 Le système Cobalt-Argent

Le système cobalt-argent suscite un grand intérêt en raison des propriétés physico-chimiques remarquables de chacun de ces métaux (cf. 1.4.4). Bien que le diagramme de phase de ce système présente une lacune de miscibilité presque totale à température ambiante (Figure 1.36), et que par conséquent aucun alliage AgCo n'existe à l'échelle du matériau massif, la possibilité d'un couplage des propriétés de ces éléments, sous forme de nanoparticules bimétalliques, est à l'origine de nombreuses études théoriques et expérimentales. En effet, à taille réduite, les effets de confinement et l'importance des atomes de surface influencent la thermodynamique du système, si bien que cette immiscibilité pourrait être moins marquée. L'élaboration de telles particules bimétalliques ouvre la voie à la création de nanomatériaux innovants, exploitant par exemple simultanément les propriétés ferromagnétiques du cobalt et plasmoniques de l'argent pour de nouvelles applications dans le domaine de la magnéto-optique [22].

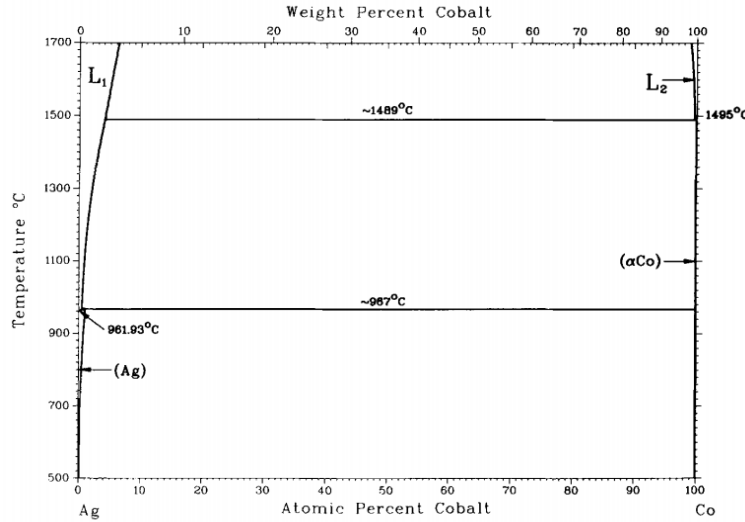


FIGURE 1.36 – Diagramme de phase du système cobalt-argent dans le matériau massif [135].

Par ailleurs, les propriétés du nanoalliage AgCo sont contrôlées par la morphologie, l'organisation structurale, et la configuration chimique des particules, qui dépendent des paramètres thermodynamiques du système. A petite taille, la faible énergie de surface de l'argent qui est deux fois inférieure à celle du cobalt ($E_{S_{Ag}} = 553 \text{ meV.at}^{-1}$, $E_{S_{Co}} = 961 \text{ meV.at}^{-1}$ [81]), la différence des rayons atomiques des deux métaux ($R_{Ag} = 1.59 \text{ Å}$, $R_{Co} = 1.38 \text{ Å}$ [136]), la différence des énergies de cohésion des paires monoatomiques ($E_{\text{cohés. Ag}} = 2.95 \text{ eV.at}^{-1}$, $E_{\text{cohés. Co}} = 4.45 \text{ eV.at}^{-1}$ [136]), et l'écart des distances interatomiques du Co et de l'Ag ($d_{Ag-Ag (fcc)} = 2.889 \text{ Å}$, $d_{Co-Co (fcc)} = 2.507 \text{ Å}$ [137]) sont des facteurs qui influencent la configuration des objets. Le bilan énergétique issu de l'ensemble de ces paramètres suggère qu'une ségrégation des métaux est attendue dans les nanoparticules, avec une occupation préférentielle des sites de surface par les atomes d'Ag. Néanmoins, selon la taille et la composition des particules, mais aussi selon la température et les conditions cinétiques de croissance, diverses configurations chimiques ont été obtenues expérimentalement.

Afin de prédire les configurations d'équilibre des nanoparticules d'AgCo, et ainsi maîtriser leurs propriétés physico-chimiques, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sont effectués dans le but de construire le diagramme de phase de ce nanoalliage.

1.4.2 Etudes théoriques sur le nanoalliage AgCo

Etudes structurales des agrégats d'AgCo

Tout d'abord, plusieurs études numériques par dynamique moléculaire et basées sur le modèle de l'atome immergé (embedded atom method) ont été effectuées sur des agrégats d'AgCo de différentes tailles, et de différentes compositions, afin de déterminer la configuration chimique la plus stable, suite à un processus de refroidissement d'une goutte liquide.

En 2006, F.Dorfbauer et al. [138] ont par exemple étudié le rôle de la composition sur l'arrangement structural et chimique, au sein d'agrégats riches en Co de 864 atomes ($\sim 2.8\text{nm}$) à 100K, et préalablement fondus à 1300K. Les agrégats obtenus sont des octaèdres tronqués, composés d'un domaine de Co au cœur, et d'une coquille d'Ag qui devient incomplète pour une composition en Ag inférieure à 30%. Pour une composition $\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$, l'étude fine de l'organisation structurale du cœur de cobalt indique une coexistence des arrangements atomiques fcc et hcp.

En 2012, X. Xu-Yang et al. [139] ont identifié un éventail de configurations chimiques possibles en fonction de la composition, suite au refroidissement d'agrégats d' $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ de 561 atomes à 200K, et préalablement fondus à 2000K. Les agrégats bimétalliques très pauvres en Co ($x \leq 0.2$), présentent deux groupements distincts d'atomes de Co localisés en subsurface des particules. Pour des compositions de 30 à 40% de Co, un seul domaine de Co non-centré, et entouré d'atome d'Ag selon une configuration Janus-like, sont obtenus. Puis la configuration chimique évolue vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag) pour $0.5 \leq x \leq 0.6$. Pour l'ensemble de ces compositions ($0.1 \leq x \leq 0.6$), les particules sont des icosaèdres basés sur un arrangement atomique fcc déformé. Pour les compositions très riches en Co ($x \geq 0.7$), les agrégats possèdent une coquille d'Ag incomplète qui s'accompagne d'une transition structurale du cœur de Co selon une organisation hcp. Ces résultats sont en accord avec l'étude précédente [138]. X. Xu-Yang et al. suggèrent alors que la structure hcp du domaine du Co est inhibée tant que tous les sites de surface sont occupés par l'Ag, et que la coquille contraint l'organisation structurale du cœur de Co (Figure 1.37).

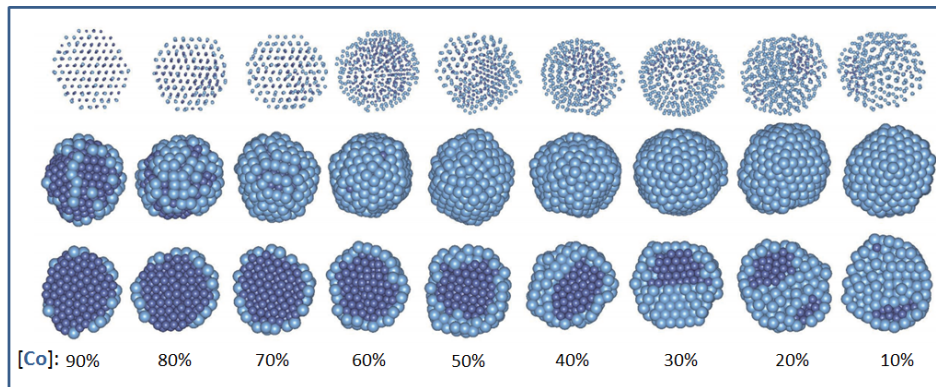


FIGURE 1.37 – Evolution de la configuration chimique des agrégats d'AgCo de 561 atomes en fonction de la composition décroissante en Co. Les sphères claires (resp. foncées) représentent les atomes d'Ag (resp. de Co). La première ligne correspond à une vue éclatée de l'ensemble des agrégats. La deuxième ligne (resp. la troisième ligne) est une vue de la surface (resp. d'une section transverse) des agrégats [139].

Un autre travail par dynamique moléculaire, utilisant également le modèle de l'atome immergé, a permis d'étudier l'évolution en température d'agrégats d'AgCo de 201 atomes à différentes compositions [140]. La configuration initiale est celle résultant d'un octaèdre tronqué relaxé à 0K, avant une montée en température à 200K, 500K, et 1000K. Pour un agrégat d'Ag₂₀₀Co₁ à 0K, l'atome de Co est localisé au niveau d'un site subsurface juste sous la couche externe d'Ag, avant de migrer au cœur de la particule dès 200K. Ce phénomène souligne l'existence d'une barrière énergétique qui limite la diffusion d'un atome de cobalt d'un site en subsurface vers la position au centre de la particule, qui est légèrement moins coûteuse énergétiquement dans le cadre de ce modèle. Pour des particules pauvres en Co ($0.1 \leq x \leq 0.2$), les atomes de Co sont initialement dispersés sous forme de petits amas isolés en subsurface à 0K, avant de se regrouper pour former un monodomaine avec l'augmentation de la température. Pour les particules riches en Co ($0.7 \leq x \leq 0.9$), les sites de surface sont majoritairement occupés par l'Ag à 0K. Les rares atomes d'Ag présents dans le volume de l'agrégat migrent vers la surface avec l'augmentation de la température, ce qui conduit des structures composées d'un cœur de Co, et d'une coquille d'Ag incomplète dès 500K. En revanche pour les compositions intermédiaires ($0.3 \leq x \leq 0.6$), la configuration chimique de type "onion-like" est obtenue. Cette configuration est composée d'une couche d'Ag en surface, ainsi que d'un cœur d'Ag, et d'une (ou plusieurs) couche(s) concentrique(s) de Co en subsurface. Le recuit de telles structures conduit à une migration progressive des atomes de Co (resp. d'Ag) vers le cœur (resp. la surface) des agrégats d'AgCo. A 1000K, les particules composées de 40 à 60% de cobalt sont de type cœur-coquille (Co-Ag), alors que celles constituées de 30% de Co adoptent une configuration Janus-like. Les auteurs expliquent que lorsque la quantité de cobalt est suffisante pour former une couche complète en subsurface, il est alors moins coûteux énergétiquement pour les agrégats d'évoluer vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag). Néanmoins, cette transition de configuration chimique n'est possible que si la température est suffisante pour franchir la barrière énergétique qui permet la diffusion des atomes de Co au cœur des agrégats.

Il est intéressant de confronter ces travaux aux études réalisées par T. Van Hoof et al. à l'aide de simulations Monte Carlo Metropolis [141], [142]. En 2004, une première étude est menée sur l'évolution de la configuration chimique des agrégats d'Ag_{201-N}Co_N en fonction de la composition, et de la température [142]. La géométrie initiale des agrégats est octaédrique tronquée. Pour les particules très pauvres en Co ($N < 20$), deux groupements d'atomes de Co en subsurface sont observés à 100K, avant de n'en former qu'un seul avec l'augmentation de la température à 500K. Pour $20 \leq N \leq 50$, un seul groupement d'atomes de Co localisé en subsurface, ou au cœur de l'agrégat, est obtenu. Ces deux tendances sont équiprobables à 500K. Ce phénomène met en évidence la compétition énergétique entre les sites de subsurface, et les positions au cœur, avec l'augmentation de la composition de Co. Pour $N > 50$ ($\sim 25\%$ de Co), les nanoparticules sont constituées d'un domaine de Co localisé au cœur, et d'une coquille d'Ag qui devient incomplète pour $N > 79$. Au-delà, les atomes d'Ag occupent majoritairement les sites de surface de plus faible coordinence tels que les sommets, les arêtes, et les facettes (100). La configuration est conservée à 500K. En 2005, l'étude a été poursuivie jusqu'à des agrégats de 3000 atomes [141]. Il a été montré que la composition minimale pour l'obtention d'une configuration cœur-coquille (Co-Ag) est fonction de la taille des agrégats. La migration du domaine de cobalt de la subsurface vers le cœur de la particule se produit dès des compositions en cobalt supérieures à 10% au sein d'agrégats de 1000 atomes, alors qu'elle n'a lieu qu'à partir d'une composition de l'ordre de 25% pour des agrégats de 200 à 500 atomes.

Très récemment (2013), le rôle essentiel de la structure géométrique sur la configuration chimique des agrégats d'AgCo a également été étudié par D. Bochicchio et al. [72]. Les simulations par dynamique moléculaire, basées sur un potentiel de liaisons fortes à N-corps, sont utilisées pour déterminer la configuration chimique stable à 0K, pour des tailles et des compositions comparables, au sein d'agrégats d'AgCo de géométrie octaédrique tronquée (T_{Oh}₁₂₈₉), décaédrique (D_h₁₂₂₈), et

icosaédrique (Ih₁₄₁₅). Pour les TOh d'Ag_{1289-N}Co_N tels que $20 \leq N \leq 200$, un domaine de cobalt se forme en subsurface d'une facette (100) de l'agrégat, et certains de ces atomes de Co occupent les sites de surface de la facette au détriment des atomes d'Ag. Pour les Dh de Marks d'Ag_{1228-N}Co_N tel que $50 \leq N \leq 200$, un domaine de cobalt est obtenu en subsurface d'une facette "(100)-like", et aucun des sites de surface n'est occupé par des atomes de Co. Ces deux géométries adoptent donc une configuration chimique de type Janus-like. En revanche, la géométrie icosaédrique présente une configuration chimique différente. Pour des agrégats d'Ag_{1415-N}Co_N tels que $N \leq 55$, soit l'équivalent des deux couches internes de cet icosaèdre composé de huit couches concentriques, un domaine de Co symétrique se forme au centre de l'agrégat, et engendre une configuration de type cœur-coquille (Co-Ag). Puis pour $N=147$, soit l'équivalent du nombre d'atomes des trois couches de cœur de l'Ih, le cœur de Co s'étend asymétriquement par rapport au centre de l'agrégat. Enfin, pour $N=309$, soit l'équivalent du nombre d'atomes des quatre couches de cœurs de l'Ih, un domaine de cobalt asymétrique s'étend du centre de l'agrégat jusqu'en subsurface. La configuration chimique devient très proche d'une configuration "Janus-like". Dans ces gammes de tailles et de compositions, le rôle de la structure géométrique des agrégats sur la configuration chimique s'explique par le fait que les atomes de Co occupent préférentiellement les sites où les compressions sont les plus fortes, afin de minimiser le gradient de pression existant [143]. Ces sites sont situés sous les facettes (100) pour les agrégats TOh et Dh de Marks. Dans le cas de l'Ih, le site au cœur subit les plus fortes contraintes, conduisant à la formation d'un cœur de Co. Cependant, dès lors que la quantité de Co est suffisante pour remplir les deux premières couches de cœur, les sites de plus forte compression deviennent ceux localisés en subsurface, ce qui conduit à une extension asymétrique du domaine de Co du cœur vers la surface des particules (Figure 1.38).

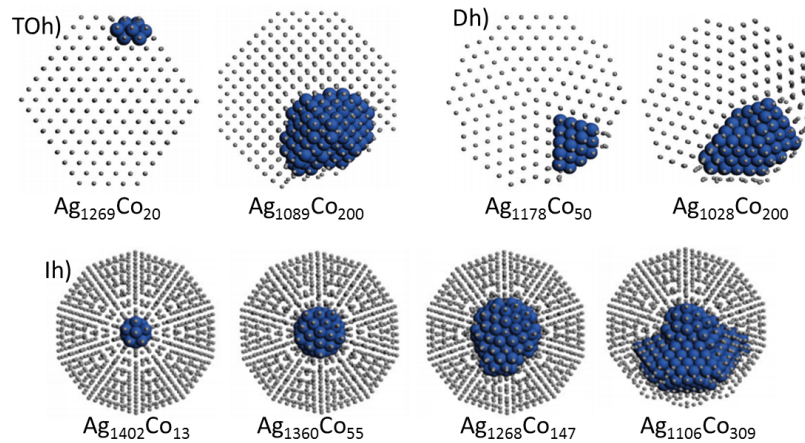


FIGURE 1.38 – Evolution de la configuration chimique des agrégats d'AgCo à différentes compositions, et pour plusieurs géométries structurales telles que l'octaèdre tronqué (TOh), le décaèdre de Mackay (Dh), et l'icosaèdre Ih. Les sphères grises (resp. bleues) représentent les atomes d'Ag (resp. de Co)[72].

Enfin, des travaux sur l'influence de la cinétique de croissance sur la structure et la configuration chimique d'agrégats d'AgCo, ont été effectués par I. Parsina et al. [136]. L'étude réalisée par dynamique moléculaire, entre 450K et 650K, s'intéresse au rôle de la taille et de la composition sur la configuration chimique d'agrégats de 55 à 600 atomes, résultant de la croissance atome par atome du Co sur des cœurs d'Ag de différentes tailles, et de différentes structures initiales. D'une part, indépendamment des considérations de taille et de structure, plusieurs phénomènes sont observés. L'ajout d'un seul atome de Co sur un agrégat d'Ag entraîne la migration de l'atome de Co au

niveau d'un site de subsurface. Puis jusqu'à des compositions en Co inférieures à 40% en moyenne, les atomes de Co s'agglomèrent pour former un domaine de cobalt en subsurface d'un agrégat d'AgCo selon une configuration chimique Janus-like. Néanmoins, à basse température ($T=450\text{K}$), et pour des compositions en Co inférieures à 15%, les forces motrices du système favorisent l'occupation de plusieurs sous-sommets plutôt qu'un seul par les atomes de Co si bien que plusieurs groupements de Co sont formés en subsurface, avant de se regrouper lorsque le nombre d'atomes de Co augmente. Au-delà de 40% de Co, le domaine de cobalt grossit et migre peu à peu vers le cœur de la particule, si bien qu'une configuration cœur-coquille (Co-Ag) est obtenue (Figure 1.39 (a)). La composition chimique est alors identifiée comme étant le principal facteur qui gouverne la configuration chimique des agrégats étudiés. En effet, grâce à l'étude des configurations d'équilibre obtenues à l'issue du refroidissement d'une goutte liquide, les auteurs s'assurent que la configuration Janus-like est bien la plus favorable pour des compositions plus pauvres en Co ($<40\%$) pour la gamme de taille étudiée. En outre, l'ajout d'atomes d'Ag sur des agrégats cœur-coquille (Co-Ag), entraîne une transition vers la configuration Janus-like dès que la composition en Co devient inférieure à 40% (Figure 1.39 (b)). La composition maximum en Co ($[\text{Co}]>40\%$) à partir de laquelle s'effectue la transition de la configuration Janus-like vers la configuration cœur-coquille entre 450K et 650K est donc plus élevée que celle obtenue pour les simulations Monte Carlo Metropolis entre 100K et 500K par T. Van Hoof et al. [141], [142] pour des particules de tailles similaires ($[\text{Co}]>25\%$).

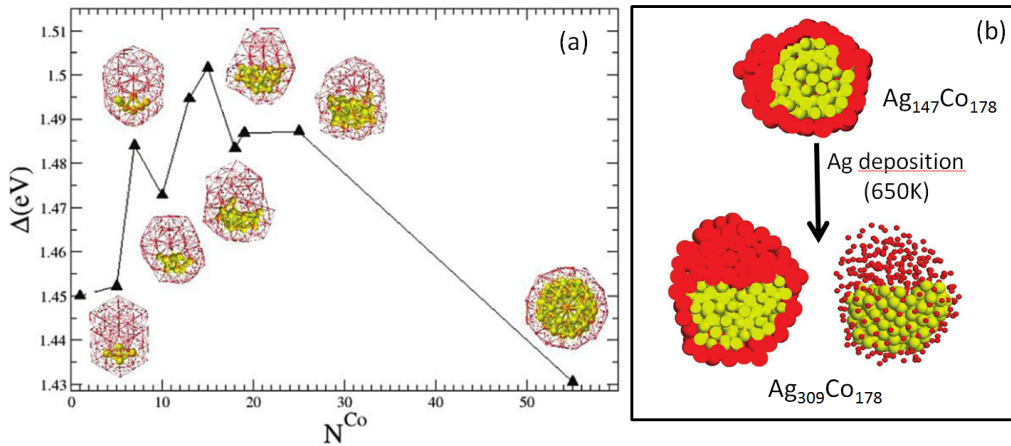


FIGURE 1.39 – (a) Evolution du paramètre $\Delta(\text{eV})$ ($\Delta = (E_{\text{agrégat}} - NE_{\text{cohésion}})/N^{2/3}$) en fonction du nombre d'atomes N d'un agrégat d' $\text{Ag}_{75}\text{Co}_N$ au cours du dépôt d'atome de Co sur un cœur d'Ag initialement Ih. (b) Transition de la configuration cœur-coquille à la configuration Janus-like après le dépôt de 162 atomes d'Ag sur un agrégat d' $\text{Ag}_{147}\text{Co}_{178}$ à 650K[136].

Par ailleurs, le rôle de la taille et de la structure initiale du cœur sont étudiés grâce à la croissance du Co sur différents cœurs d'Ag initiaux. Par exemple, pour des cœurs d'Ag Dh_{146} et Ih_{147} de tailles comparables mais de structures différentes, l'évolution de la configuration chimique est similaire, mais celle de l'organisation structurale diffère. Les agrégats d'AgCo de composition inférieure à 30% de Co sont de type Janus-like, puis ils évoluent vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag). Pour le cœur d'Ag Ih_{147} , la géométrie Ih est globalement conservée au cours du dépôt de Co, et conduit à une transition vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag) constituée d'un cœur de Co icosaédrique entouré d'Ag. En revanche, pour le cœur d'Ag Dh_{146} , la géométrie Dh n'est pas conservée au cours du dépôt de Co, et une transition vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag) constituée d'un cœur de Co icosaédrique est observée. De plus, la même structure est observée lors de la croissance d'atomes de Co sur un cœur d'Ag de géométrie TOh_{201} . Ainsi, quelle que soit la structure des cœurs

d'Ag initiaux de 55 à 309 atomes, l'étude montre que la tendance du Co à former des icosaèdres à petite taille se retrouve dans les agrégats d'AgCo. L'organisation Ih du domaine de Co est même observée à plus faible composition en Co sous la configuration Janus-like $\text{Ag}_{201}\text{Co}_{64}$, pour les cœurs d'Ag initiaux TOh_{201} . Contrairement aux travaux de D. Bochicchio et al. [72], la structure du cœur d'Ag n'influence pas la position du domaine de Co dans l'agrégat AgCo. En particulier, le dépôt d'atomes de Co sur des cœurs d'Ag icosaédriques n'entraîne pas la formation d'un domaine de cobalt au cœur de la particule pour de faibles compositions en Co ($<20\%$), mais induit la formation d'un domaine en subsurface. Cette différence peut résulter du fait que les travaux de D. Bochicchio et al. sont réalisés à 0K sur des particules plus grosses (~ 1300 atomes) et sans tenir compte des effets de la cinétique de croissance.

Bilan

L'ensemble des études théoriques réalisées sur les agrégats d'AgCo démontre une tendance à la ségrégation des deux métaux à taille réduite. La configuration chimique des particules dépend de la taille, de la composition, et de la structure des agrégats, ainsi que de la température. Néanmoins, de grandes tendances sont identifiées. La configuration chimique est majoritairement influencée par la composition des agrégats. Pour les particules très riches en Ag, un regroupement des atomes de Co (en un ou plusieurs domaines) est régulièrement observé en subsurface des agrégats, et permet de réduire les contraintes de déformation. L'augmentation de la composition en Co peut conduire à la formation d'un domaine de Co plus gros, qui migre progressivement vers le cœur de la particule, et provoque une transition de la configuration Janus-like vers une particule cœur-coquille (Co-Ag). Tant que la quantité d'Ag est suffisante pour former une couche complète en surface, les agrégats d'AgCo présentent majoritairement une géométrie structurale basée sur une organisation fcc qui est plus ou moins distordue en fonction de leur taille (Ih, Dh, TOh). Lorsque le nombre d'atomes d'Ag est trop faible pour que ce métal occupe tous les sites de surface, certaines études indiquent que l'organisation du domaine de Co peut évoluer vers un arrangement atomique hcp. Cependant, dans le cas d'une géométrie icosaédrique, les contraintes sont plus fortes au niveau des sites au cœur de la particule et peuvent conduire à la formation d'un domaine de Co au cœur plutôt qu'en subsurface pour de faibles compositions en Co.

Etude de la fusion des agrégats d'AgCo

L'intérêt des études théoriques menées sur les mécanismes de la fusion du nanoalliage AgCo repose sur la différence importante des températures de fusion de ces métaux à l'état massif, ainsi que sur leur tendance à la ségrégation. Des agrégats d'AgCo de type cœur-coquille (Co-Ag) pourraient alors présenter une coexistence d'une coquille d'Ag liquide, en surface d'un cœur de Co solide. La possibilité d'un tel comportement en température a été mise en évidence par des simulations sur des agrégats de 1 à 4nm.

Par exemple, Z. Kuntová et al. [144] se sont intéressés à la fusion d'icosaèdres cœur-coquille (Co-Ag) de deux tailles différentes ($\text{Ag}_{32}\text{Co}_{13}$ et $\text{Ag}_{72}\text{Co}_{55}$). Cette étude réalisée par dynamique moléculaire, démontre qu'une pré-fusion de la coquille d'Ag se produit avant la fusion complète de l'agrégat. Néanmoins, la différence de température de fusion de la coquille et du cœur est fonction de la taille des agrégats, si bien qu'elle est très faible au sein des objets d'une cinquantaine d'atomes. Pour les agrégats $\text{Ag}_{32}\text{Co}_{13}$ ($\sim 1\text{nm}$), la coquille d'Ag fond à 630K, et est suivie par la fusion du cœur de Co dès 650K. En revanche, pour les agrégats $\text{Ag}_{72}\text{Co}_{55}$ ($\sim 1.5\text{nm}$), une coquille d'Ag liquide en surface d'un cœur de Co solide est observée dès 630K, puis persiste sur une gamme de 130K, jusqu'à la fusion du cœur à 750K.

La fusion d'agrégats cœur-coquille (Co-Ag) de plus grandes tailles (300 à 3000 atomes), a été étudiée par T. Van Hoof et al. par le biais de simulations par dynamique moléculaire [141]. Pour ces agrégats, la fusion de la coquille d'Ag se produit à une température inférieure à 900K, alors que la fusion des cœurs de cobalt a lieu à plus haute température ($>1200\text{K}$), et s'effectue en deux étapes. Une pré-fusion des deux couches externes du cœur s'établit à 1200K, si bien qu'une coexistence de cobalt à l'état liquide et solide est observée. La fusion se propage progressivement des couches externes vers le centre, et la fusion complète du cœur est atteinte pour des températures inférieures à 1500K. La comparaison de la fusion d'agrégats d'AgCo, et d'agrégats de Co purs, pour des domaines de Co de tailles similaires, indique que la présence de la coquille d'Ag n'a pas d'influence significative sur la température de fusion du cœur de Co. Cette dernière est uniquement fonction de la taille du cœur. En outre, pour les agrégats de 3000 atomes, deux mécanismes de fusion de la coquille d'Ag sont mis en évidence en fonction de l'épaisseur de la coquille. Lorsque la coquille n'excède pas trois monocouches, celle-ci subit une transition à 600K d'un état ordonné vers un état amorphe, avant sa fusion à 900K. En revanche, à partir de quatre monocouches d'Ag, aucune amorphisation préalable de la coquille n'a lieu avant la fusion.

D'après ces calculs, la fusion de l'Ag et du Co au sein de nanoparticules d'AgCo ($\leq 5\text{nm}$) se produisent à des températures très différentes, et inférieures à celles des monométalliques massifs ($T_{\text{Ag}}=1233\text{K}$, et $T_{\text{Co}}=1768\text{K}$). Dans le cadre de travaux expérimentaux, et en cas de ségrégation des métaux, le recuit thermique de ce nanoalliage pourrait provoquer la fusion des atomes d'Ag, indépendamment des atomes de Co, si bien qu'uniquement des agrégats monométalliques de Co persisteraient à l'état solide en température.

1.4.3 Etudes expérimentales sur le nanoalliage AgCo

Expérimentalement, des nanoparticules d'AgCo de 2 nm à plusieurs dizaines de nanomètres, sur une large gamme de compositions, ont été élaborées à l'aide de méthodes par voie physique et chimique. L'influence de la taille, de la composition, et des conditions cinétiques de croissance, sur leur structure et leur configuration chimique ont été étudiées. En outre, l'environnement des nanoparticules, et les conditions de caractérisation in-situ ou ex-situ, sont susceptibles d'influencer la configuration chimique des agrégats en raison de la forte tendance à l'oxydation du cobalt. Le rôle de l'oxydation est donc considéré avec attention lors de la confrontation des résultats de ces différentes études.

Méthodes d'élaboration par voie physique

L'essentiel des travaux expérimentaux basés sur des méthodes de préparation par voie physique, portent sur des petites particules d'AgCo ($\leq 5\text{nm}$) proches de l'équicomposition, et obtenues par agrégation en phase vapeur.

En 2003, M. Gaudry et al. [9] se sont intéressés à la configuration chimique de particules d'AgCo de 2 à 5nm enterrées dans une matrice d'alumine. Ces particules, élaborées par pulvérisation laser des atomes d'un barreau bimétallique, suivie de leur agrégation en vol sous gaz d'He, sont caractérisées par des mesures de photoabsorption optique dans le domaine visible. Les spectres obtenus indiquent que les particules possèdent une configuration du type cœur-coquille (Co-Ag). Néanmoins, avec le temps, un décalage progressif vers le rouge des spectres d'absorption est observé et témoigne de l'oxydation des cœurs de Co au sein de la matrice d'alumine. Ce phénomène suggère une prédisposition des atomes de Co à interagir avec les atomes d'oxygène de l'environnement.

En 2004, J. Tuaillon et al. [145] ont étudié la configuration chimique de particules $\text{Ag}_{0.43}\text{Co}_{0.57}$ de 2 à 3nm supportées sur un substrat de silicium, et élaborées par la méthode LECBD. Cette méthode est basée sur l'agrégation en phase vapeur d'un plasma bimétallique Ag/Co partiellement ionisé, qui est produit à l'aide de pulses laser intenses dirigés sur un barreau bimétallique de composition souhaitée [146] (cf. chapitre 2). D'après les mesures XPS in-situ, aucune trace d'oxydation du cobalt n'est constatée, il n'y a pas d'interaction chimique notable entre les métaux et le substrat de silice. En outre, les analyses révèlent une dispersion inhomogène de l'Ag au sein des particules, selon une ségrégation partielle des atomes d'Ag en surface. Les nanoparticules présentent donc un cœur riche en Co et une couche de surface riche en Ag.

Des nanoparticules $\text{Ag}_{0.43}\text{Co}_{0.57}$ de 2 à 3nm élaborées par la méthode LECBD [147] supportées sur un substrat de Si et enterrées dans différentes matrices (Nb, MgO) ont aussi été étudiées par L. Favre et al. [148], [149], [150]. La configuration chimique des particules enterrées dans une matrice de MgO a été déterminée à l'aide de mesures d'EXAFS [148]. Les résultats indiquent une ségrégation des atomes d'Ag en surface des particules et la présence de liaisons Co-O qui suggèrent qu'une coquille d'Ag discontinue est formée en surface d'un cœur de Co. L'état de ségrégation de l'Ag et du Co pour ces nanoparticules AgCo enterrées dans une matrice de MgO est semblable à celui des nanoparticules supportées sur substrat de silicium et étudiées in-situ.

La configuration chimique des nanoparticules $\text{Ag}_{0.43}\text{Co}_{0.57}$ de 2 à 3nm enterrées a aussi été étudiée par XPS pour des matrices de carbone et de silicium [69]. Des mesures témoins sont d'abord réalisées sur des particules monométalliques d'Ag et de Co. Les résultats n'indiquent pas de modification de la structure électronique des nanoparticules d'Ag dans les matrices de carbone ou de silicium. En revanche, une modification de la structure électronique des nanoparticules de Co pures est observée dans les deux matrices en raison d'interactions Co-Si et Co-C. En outre, les nanoparticules de Co ne présentent aucune altération de leur structure électronique lorsqu'elles sont enterrées dans une matrice d'Ag. Finalement, l'analyse des résultats XPS des nanoparticules AgCo dans la matrice de carbone indique une ségrégation superficielle de l'Ag sous forme de couche incomplète, et l'existence de liaisons Co-C. Une configuration de type cœur-coquille incomplète (Co-Ag), semblable à celle des nanoparticules enterrées dans le MgO, est obtenue. En revanche, dans la matrice de silicium, la forte interaction des atomes de Co avec les atomes de Si ne permet pas l'obtention de particules bimétalliques d'AgCo, mais conduit à la formation de siliciure CoSi, ou à un alliage ternaire CoAgSi, qui n'ont pas été observées dans le cas des nanoparticules supportées sur silicium [145].

Ces études sur les nanoparticules d'AgCo élaborées par agrégation en phase vapeur peuvent être confrontées aux travaux de thèse de Z. Kataya sur des nanoparticules d'AgCo préparées sous ultra-vide grâce à une méthode d'évaporation puis de condensation des atomes sur un substrat amorphe de type C/SiO₂/Si qui est maintenu à température ambiante [26]. Les nanoparticules étudiées présentent un diamètre moyen allant de 2 nm à 5 nm, et une composition en Co de 50% ou 70%. Elles sont élaborées soit par dépôt simultané du Co et de l'Ag, soit par dépôts successifs de l'Ag puis du Co. La cinétique de croissance du second mode de dépôt impose l'élaboration préalable de nanoparticules monométalliques d'Ag avant la nucléation du Co. Quel que soit le mode de dépôt, les mesures ex-situ par diffusion des rayons X, et par microscopie électronique en haute résolution (HRTEM) et filtrée en énergie (EFTEM), indiquent que les nanoparticules sont ségrégées. A l'équicomposition, la configuration chimique est cœur-coquille avec un domaine central d'Ag entouré de Co métallique pseudomorphe à l'arrangement atomique de l'Ag, et de Co oxydé (CoO) réparti sous la forme d'une couche de surface homogène. Pour une composition en Co de 70%, la ségrégation des métaux conduit à la formation d'îlots de CoO en périphérie d'un domaine d'Ag (Figure 1.40), et des îlots de Co métalliques hcp ont aussi été observées. Dans le cas des particules élaborées par le dépôt de cobalt sur les cœurs monométalliques d'Ag, l'obtention d'un domaine

central d'Ag peut s'expliquer par la cinétique de croissance. Dans le cas des échantillons élaborés grâce aux dépôts simultanés du Co et de l'Ag, les nanoparticules présentent aussi une configuration chimique ségrégée où le cobalt occupe préférentiellement les sites de surface, bien que la cinétique de croissance puisse favoriser un mélange des métaux. Cependant, l'oxydation du Co provoquée par l'exposition à l'air des échantillons peut influencer l'état de ségrégation des métaux, et être en partie responsable de la diffusion des atomes de Co vers la surface des particules, bien que le Co possède une énergie de surface deux fois plus élevée que celle de l'Ag. Par ailleurs, les mesures de diffusion des rayons X effectuées au cours du recuit in-situ des échantillons jusqu'à 400 ° C indiquent une désoxydation des échantillons à partir de 200 ° C, qui s'accompagne d'une évolution de l'état de ségrégation des métaux vers une démixtion totale de type Janus.

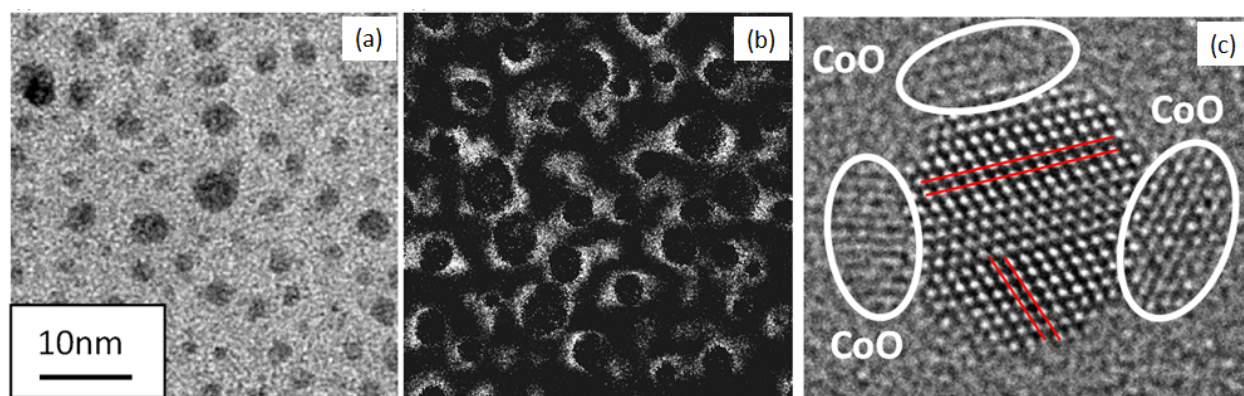


FIGURE 1.40 – (a) Image TEM, et (b) cartographie EFTEM au seuil du Co, des nanoparticules d'Ag_{0.5}Co_{0.5} d'un diamètre moyen de 4 nm élaborées par dépôt simultané des métaux. (c) Image HRTEM d'une nanoparticule d'AgCo appartenant à un échantillon élaboré par dépôt simultané des métaux, et qui présente une population de particules d'un diamètre moyen de 3.5 nm avec une composition moyenne en Co de 70%. Des îlots de CoO sont observés en périphérie d'un large domaine cohérent.

Enfin, R. Sachan et al. [151] ont également observé une configuration chimique de type Janus sur des grosses nanoparticules d'AgCo (~100 nm), et ils ont constaté que cette configuration permet d'exalter les propriétés optiques intrinsèques de l'Ag (cf. 1.4.4.2 [151], [22]). Ces nanoparticules sont élaborées par une méthode de type "top-down". Un film d'Ag de 5 nm, puis un film de Co de 5 nm, sont déposés sur un substrat constitué d'une couche de carbone sur du mica. Ces couches métalliques sont élaborées sous vide par bombardement électronique de sources d'Ag et de Co massifs. L'échantillon est ensuite irradié par des pulses lasers intenses qui provoquent un démouillage des films métalliques d'Ag et de Co, ce qui conduit à la formation d'un ensemble de nanoparticules bimétalliques d'AgCo individuelles. Un procédé chimique permet ensuite de désolidariser le mica de la couche de carbone, afin de déposer l'ensemble AgCo/C sur une grille de Cu pour des observations par TEM. D'après les images HAADF de l'échantillon, cette méthode d'élaboration "top-down" conduit à la formation de nanoparticules d'AgCo de 50 à 150 nm ségrégées, avec une séparation de phase de l'Ag et du Co selon une configuration chimique bicompartimentalisée de type Janus (Figure 1.41).

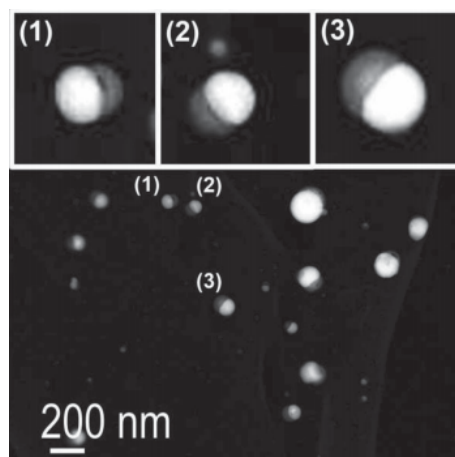


FIGURE 1.41 – Images HAADF d’une population de nanoparticules d’AgCo de diamètre moyen de 100nm [151].

Bilan

L’ensemble des études réalisées sur les nanoparticules d’AgCo de petite taille ($2\text{ nm} \leq D \leq 5\text{ nm}$), et élaborées par voie physique, témoignent d’une tendance à la ségrégation de l’Ag et du Co dans ces particules bimétalliques. En outre, la prédisposition du Co à l’oxydation, associée au coût énergétique de la formation de paires hétéroatomiques Ag-Co, conduit à de fortes interactions du cobalt avec l’environnement. Ce dernier joue alors un rôle essentiel sur la configuration chimique du nanoalliage AgCo.

Méthodes d’élaboration par voie chimique

Les études sur les nanoparticules d’AgCo préparées par voie chimique sont effectuées sur des particules de 2nm à 50nm, allant de compositions riches en Ag, à des compositions riches en Co. Les particules obtenues en solutions colloïdales sont alors dispersées, par exemple par spin-coating, sur le substrat souhaité, et parfois soumises à des traitements permettant d’éliminer toute trace de surfactants. Dans l’ensemble des travaux sélectionnés, l’organisation structurale et la configuration chimique des nanoparticules sont étudiées ex-situ.

En 2010, J. Garcia-Torrez et al. [152] se sont intéressés à des particules d’ $\text{Ag}_x\text{Co}_{1-x}$ riches en argent ($0.6 \leq x \leq 0.7$) de 3 à 5nm, et synthétisées à l’aide d’une méthode de microémulsion au sein de micelles. Les nanoparticules sont issues d’une élaboration séquentielle grâce à la réduction successive du Co puis de l’Ag, si bien que des cœurs monométalliques de Co sont préalablement formés au sein des micelles avant la nucléation de l’Ag. Des mesures de HRTEM et SAED, révèlent la présence d’Ag d’organisation fcc et de cobalt hcp selon une configuration de type cœur-coquille (Co-Ag). Cette configuration cœur-coquille est également mise en évidence par des mesures optiques de spectroscopie d’absorption dans le domaine UV-visible. En outre, les analyses XPS indiquent la présence de CoO. Finalement, les auteurs suggèrent que ces nanoparticules d’AgCo présentent un cœur riche en Co, et une ségrégation préférentielle de l’Ag en surface, avec une proportion de Co oxydé.

Des nanoparticules d’ $\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ de plus grande taille ($\sim 12\text{nm}$), et riches en cobalt, ont été étudiées par S. Sobal et al. en 2002 [153]. Les nanoparticules sont élaborées par la technique

Schlenck qui est basée sur une réaction de transmétallation [154] du AgClO_4 dans un acide oléique, accompagnée de la décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Cette méthode conduit à la formation de cœurs d'Ag monométalliques avant la nucléation des atomes de Co. Les images HRTEM révèlent la formation de particules bimétalliques polycristallines multi-mâclées. Le diffractogramme de diffraction électronique indique la coexistence de Co fcc et d'Ag fcc, ce qui suggère une ségrégation des métaux. En outre, les mesures TEM filtrées en énergie (EFTEM) montrent une ségrégation du Co en surface des particules selon une configuration chimique de type cœur-coquille (Ag-Co), telle que la coquille de cobalt est discontinue. L'obtention d'une telle configuration, avec une occupation préférentielle des sites de surface par le Co, est inattendue puisque l'énergie de surface de l'argent est moitié moins grande que celle du Co. Les auteurs suggèrent que cette configuration, en désaccord avec des considérations purement énergétiques, résulte du blocage cinétique induit par la méthode d'élaboration, qui entraîne la formation de cœurs d'Ag avant le début de la décomposition du précurseur à base de Co. Cependant, bien qu'aucune trace d'oxydation du Co n'ait été détectée, la stabilité de cette configuration pourrait également être causée par l'affinité du Co avec l'oxygène de l'atmosphère (Figure 1.42).

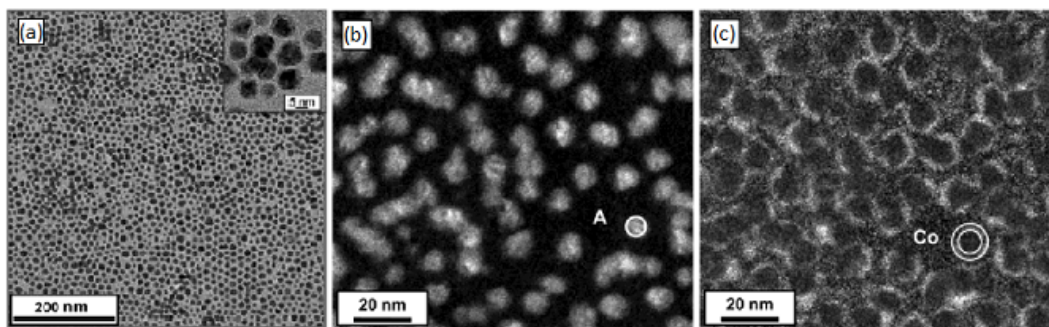


FIGURE 1.42 – (a) Images TEM d'une population de nanoparticules d' $\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ de diamètre moyen de 12 nm. Sur l'image de fort grand grandissement, le contraste électronique suggère une configuration chimique de type cœur-coquille (Ag-Co). Les images EFTEM (b) au seuil $\text{M}_{4,5}$ de l'Ag, et (c) au seuil $\text{L}_{2,3}$ du Co, indiquent que les particules sont constituées d'un cœur riche en Ag et d'une coquille riche en Co [153].

En 2013, cette équipe a poursuivi ses travaux sur le rôle de l'exposition à l'air de particules d' $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ de 14nm à différentes compositions ($0.35 \leq x \leq 0.8$), également synthétisées par la technique Schlenck [155]. Les caractérisations ex-situ de ces particules sont effectuées à l'aide de mesures magnéto-optiques à effet Kerr (MOKE) et HRTEM. Quelle que soit la composition, les particules présentent une coexistence d'Ag fcc et de Co fcc avec une ségrégation du cobalt en surface d'un cœur d'Ag. Pour les particules d' $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ tel que $x \leq 0.7$, aucune trace d'oxyde de Co n'est identifiée, même pour un vieillissement de 9 mois après la préparation. Pour les particules constituées à 80% de Co, les images HRTEM ne permettent pas d'identifier la présence d'oxyde de cobalt. En revanche, les mesures MOKE présentent un "exchange-bias" typique de l'interaction du Co métallique ferromagnétique et du CoO anti-ferromagnétique. Les particules d' $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ tel que $x > 0.7$ adoptent donc une configuration cœur-coquille (Ag-Co) recouverte d'une fine couche de CoO en surface.

Finalement, cette étude démontre la difficulté de l'identification de Co oxydé à si petite taille. Il est donc difficile d'exclure le fait que la stabilité d'une configuration cœur-coquille (Ag-Co) ne soit pas seulement induite par des blocages cinétiques, mais qu'elle soit aussi favorisée par l'exposition à l'air des nanoparticules.

O. Crisan et al. [156] ont étudié des nanoparticules d' $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ et $\text{Ag}_{30}\text{Co}_{70}$ de tailles moyennes respectives de 15nm et 13nm. Ces nanoparticules sont aussi synthétisées par la méthode de Schlenck. Les analyses par HRTEM et EELS signalent la formation de particules d'AgCo multimâclées, avec un domaine central d'Ag d'organisation fcc, partiellement recouvert d'ilôts de cobalt d'organisation hcp. En outre, la méthode d'élaboration de ces nanoparticules conduit également à la synthèse d'une faible proportion de particules monométalliques d'Ag multimâclées, et de Co hcp. Aucune trace significative de cobalt oxydé n'est observée (Figures 1.43 et 1.44).

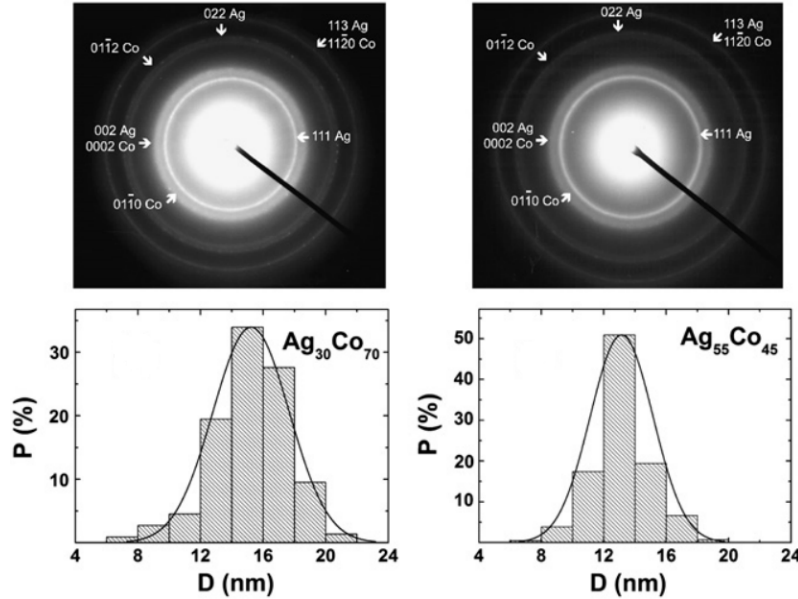


FIGURE 1.43 – (a) Les clichés de diffraction électronique des nanoparticules d' $\text{Ag}_{30}\text{Co}_{70}$ (en haut à gauche), et d' $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ (en haut à droite), révèlent la coexistence d'Ag fcc et de Co hcp. Histogrammes de taille des populations de particules étudiées : $\text{Ag}_{30}\text{Co}_{70}$ (en bas à gauche) et $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ (en bas à droite) [156].

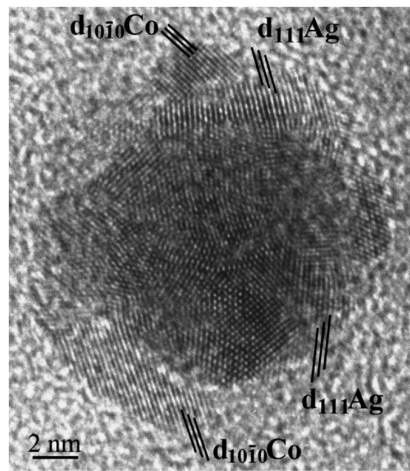


FIGURE 1.44 – Image HRTEM d'une nanoparticule d' $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ ségrégée. Une coquille de cobalt est identifiée autour d'un domaine central d'Ag polycristallin [156].

Bilan

Les nanoparticules d'AgCo de différentes tailles et compositions, élaborées par voie chimique, présentent une ségrégation de l'Ag et du Co. Cette ségrégation s'effectue selon une configuration de type cœur-coquille. Cependant, bien que les calculs théoriques démontrent la prédisposition de l'argent à occuper les sites de surface, l'environnement et les conditions cinétiques d'élaboration peuvent conduire expérimentalement à une ségrégation du Co en surface d'un cœur d'Ag. Par conséquent, les deux types de système cœur-coquille sont observés (Co-Ag) et (Ag-Co). La structure de ces nanoparticules présente souvent de nombreux défauts si bien qu'elles sont multi-mâclées. Les atomes d'Ag suivent un arrangement de type fcc, alors que l'arrangement des atomes de Co peut être fcc ou hcp, aussi bien lorsque le cobalt est au cœur, que lorsqu'il forme des îlots superficiels. Le rôle de la taille et de la composition des particules sur la structure du cobalt est difficile à évaluer à travers ces études. Un cœur de cobalt hcp de l'ordre de 3nm a été observé pour des particules de moins de 5nm riches en Ag [152], mais aussi des îlots superficiels de Co hcp de 2 à 5 nm pour des grosses particules (~ 15 nm) d'Ag₅₅Co₄₅ et Ag₃₀Co₇₀ [156].

Conclusion

Quelles que soient les méthodes d'élaborations employées, aucun alliage d'AgCo de type solution solide n'a été observé. La tendance à la ségrégation du Co et de l'Ag favorise des configurations chimiques majoritairement de type cœur-coquille, et éventuellement de type Janus. En outre, selon l'environnement et les méthodes d'élaboration, les sites de surface peuvent être majoritairement peuplés soit par l'Ag, soit par le Co, mais il n'existe pas d'alliage de surface. Enfin, aucune ségrégation de type "onion-like" n'a été observée expérimentalement.

1.4.4 Propriétés et applications du nanoalliage AgCo

Les nanoparticules bimétalliques d'AgCo sont principalement étudiées dans l'objectif d'un couplage des propriétés physico-chimiques de ces métaux, qui n'est pas possible à l'échelle du matériau massif en raison de leur immiscibilité. L'association de l'Ag et du Co sous forme d'objets nanométriques permet alors l'émergence de nouvelles propriétés, mais aussi l'exaltation ou la stabilisation des propriétés individuelles de ces métaux, qui sont recherchées dans divers domaines d'applications.

1.4.4.1 Propriétés magnétiques

Cas du cobalt.

Le caractère ferromagnétique du cobalt massif, jusqu'à une température de 1388K, en fait un candidat idéal dans des domaines tels que la spintronique et le stockage magnétique de l'information. Dans l'objectif d'une course à la miniaturisation des composants électroniques et de l'augmentation des densités de stockage, le comportement des propriétés magnétiques du cobalt à l'échelle nanométrique est à l'origine de nombreux travaux.

A taille réduite, le moment magnétique atomique des atomes de cobalt est exalté par rapport à celui des atomes au sein du matériau massif ($1.7\mu_B \text{ at.}^{-1}$), en raison de la réduction de la bande électronique 3d qui diminue l'hybridation moyenne des orbitales électroniques [157], [158]. En outre, la largeur des parois de Bloch, qui représente la distance nécessaire au retournement de l'orientation des spins entre deux domaines magnétiques de sens d'aimantation opposés, est de l'ordre de 15nm, ce qui permet d'assurer l'existence d'un unique domaine magnétique au sein de nanoparticules monocristallines de Co de diamètre inférieur [159]. Ainsi dans le cadre d'un régime ferromagnétique et sous champ magnétique extérieur nul, l'aimantation totale de chaque nanoparticule monocristalline individuelle est nécessairement non nulle [149]. En revanche, au sein du matériau massif, la somme de l'aimantation de chacun des domaines magnétiques peut être nulle [160]. Ces critères induisent une anisotropie magnétique élevée à échelle réduite, et l'émergence d'axes de facile aimantation, qui sont essentiels au blocage et à la stabilité de l'aimantation dans le but d'un codage magnétique [161]. Néanmoins, la compétition entre la tendance à l'alignement des moments magnétiques des atomes au sein des particules, et leur prédisposition à la désorientation sous l'effet de l'agitation thermique, est un challenge pour la réalisation et l'optimisation de dispositifs électroniques viables à température ambiante.

Les propriétés magnétiques du cobalt dépendent de sa structure électronique, et par conséquent de sa structure. Par exemple, les études théoriques sur les agrégats de Co démontrent que la phase hexagonale compacte exalte le caractère ferromagnétique (FM), en augmentant le moment magnétique par atome [47].

Expérimentalement, Y. Song et al. [113] ont montré que pour des nanoparticules de l'ordre de 5nm, la température limite du régime FM, ainsi que l'aimantation par atome, étaient supérieures pour les particules d'arrangement atomique hcp, à celles dans la phase ϵ ou fcc. Néanmoins, le moment magnétique par atome de ces particules reste inférieur à celui du cobalt massif, à cause de traces de surfactant présents en surface des nanoparticules. Cette observation révèle le rôle de l'environnement sur le comportement magnétique du cobalt.

Ce phénomène a d'ailleurs été exploité à son avantage, par Gambardella et al. [162], afin d'exalter le magnétisme d'atomes de Co. Cette équipe a démontré que dans le cadre d'un réseau d'atomes de Co supportés sur une surface vicinale de Pt (997), l'hybridation des orbitales électroniques de ces deux métaux permet d'atteindre un moment magnétique atomique de l'ordre de $2.8\mu_B$.

Un des problèmes majeurs associé à l'utilisation du Co pour les applications magnétiques, est sa forte tendance à l'oxydation, et le caractère anti-ferromagnétique du CoO, qui détériore les propriétés magnétiques des agrégats. La recherche de matériaux permettant d'isoler le cobalt de l'oxydation, sans altérer ses propriétés magnétiques est devenu un enjeu essentiel.

Cas du système AgCo.

La faible énergie de surface de l'Ag par rapport à celle du Co, et la tendance à la démixtion de ces deux métaux, font du système AgCo un candidat idéal pour l'obtention de nanoparticules magnétiques composées d'un cœur de cobalt ferromagnétique, et protégé de l'environnement extérieur par une coquille d'Ag en faible interaction avec le cœur.

En 2004, L. Favre et al. [148], [163] ont comparé le comportement magnétique de nanoparticules de Co au sein d'une matrice d'Ag et de nanoparticules de Co et d'AgCo dans une matrice de Nb. Dans la matrice de Nb, la forte interaction du Co et du Nb en raison de la miscibilité de ces deux éléments induit une passivation du caractère magnétique des deux couches externes des agrégats de Co. Par conséquent, la taille du domaine magnétique est plus petite que la taille de l'agrégat de Co. En revanche, la faible interaction entre la matrice d'Ag et les agrégats de Co, en raison du caractère immiscible de ces métaux, garantit un domaine magnétique de même dimension que les objets, ce qui permet une élévation de la température de blocage T_B du régime ferromagnétique au régime superparamagnétique. Cette observation démontre la compatibilité de l'argent et du cobalt dans le but d'exploiter les propriétés magnétiques de ce dernier. La suite du travail de cette équipe a alors consisté à étudier le comportement magnétique de nanoparticules d'Ag_{0.43}Co_{0.57} au sein d'une matrice de Nb. Les caractérisations préalables indiquent que ces particules sont constituées d'un cœur très riche en cobalt, et que les sites de surface sont majoritairement occupés par les atomes d'Ag, sous forme d'une couche de surface discontinue. Les mesures magnétiques effectuées à l'aide d'un dispositif supraconducteur à jonctions Josephson (SQUID) montrent que la taille du domaine magnétique de Co et la température de blocage T_B sont équivalentes à celles des agrégats de Co purs dans la matrice de Nb, si bien que l'Ag n'altère pas plus les propriétés magnétiques du cobalt que la matrice de Nb, mais il ne le protège pas des interactions avec la matrice.

Néanmoins, même si la configuration de type cœur-coquille (Co-Ag) est préférable pour limiter l'oxydation du Co, les nanoparticules AgCo peuvent présenter des propriétés magnétiques intéressantes sous d'autres types de configurations chimiques et même si une part du Co est oxydé. Les études magnétiques réalisées par O. Crisan et al. [164] ont mis en évidence le caractère ferromagnétique à température ambiante de nanoparticules d'Ag_{0.43}Co_{0.57} plus grosses (~ 15 nm), supportées sur un substrat de Si(100), et exposées à l'air, bien que celles-ci présentent une configuration chimique peu favorable de type cœur-coquille (Ag-Co) avec une fine couche superficielle de CoO qui recouvre du Co métallique [156].

1.4.4.2 Propriétés optiques

Cas de l'argent.

Comme tous les métaux nobles, la polarisation de l'argent massif en présence d'un champ électromagnétique provoque une séparation des charges positives et négatives, qui s'accumulent en surface du matériau, y induisant une oscillation collective des électrons. A taille réduite, l'existence de tels plasmons de surface permet l'émergence de propriétés optiques particulières. Dès lors que le diamètre des nanoparticules d'Ag devient très inférieur à la longueur d'onde du champ électromagnétique incident, une séparation des charges positives et négatives se produit aux antipodes de la particule.

Celle-ci est alors assimilable à un dipôle induit qui oscille en phase avec le champ incident. Pour une fréquence bien particulière du champ électromagnétique externe, le dipôle rentre en résonance, ce qui provoque des transitions électroniques interbandes, et l'émission de photons dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet. Cette fréquence de résonance plasmon ω_p est fonction de différents paramètres tels que la nature chimique, la taille, la forme, et l'environnement des nano-objets. Les propriétés optiques des nanoparticules d'Ag font l'objet de nombreuses recherches au profit de divers domaines d'applications, comme par exemple l'optoélectronique (optique guidée), la bio-détection, ou encore le traitement optique de surfaces (diminution des pertes optiques des cellules solaires, coloration de surfaces,...).

Par exemple, H. Lu et al. [11] ont montré que la résonance plasmon de nanoparticules d'Ag décaédriques de taille de l'ordre de 30nm à 70nm, varie de 489nm à 590nm avec l'augmentation de la taille des objets. Le contrôle de la taille des nanoparticules, lors de l'élaboration, permet ainsi d'obtenir des solutions colloïdales colorées de longueur d'onde désirée, sur une large gamme de nuances de couleurs.

D'autres travaux exploitent le couplage des propriétés optiques d'un ensemble de nanoparticules d'Ag organisées en réseaux anisotropes, et suffisamment proches les unes des autres, pour non seulement moduler l'intensité de la résonance plasmon, mais aussi induire une anisotropie optique qui provoque un décalage en longueur d'onde de cette résonance [38], [165]. En 2013, M. Rajan et al. [166] se sont intéressés aux propriétés plasmoniques de nanoparticules de l'ordre de 10nm, organisées périodiquement le long des bords de marches d'un substrat de Si(100) "ridé". Le long d'une marche, les nanoparticules sont distantes de 10nm. Leur travaux indiquent qu'une augmentation de la distance entre deux bords de marche successifs provoque un décalage vers le rouge de la résonance plasmon.

Certaines études reposent sur l'interaction des nanoparticules d'Ag avec leur environnement diélectrique afin de diminuer les pertes optiques de ce dernier. C'est par exemple le cas des recherches qui portent sur l'optimisation du rendement des cellules solaires à base de silicium [167],[168]. Ces études ont démontré qu'un film de nanoparticules d'Ag en surface des cellules permettait de diminuer significativement les pertes optiques par réflexion du substrat de silicium sur une large gamme du spectre solaire (350 à 1600nm), grâce au couplage des interactions dipolaires et quadrupolaires de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent avec le substrat. Ces interactions sont aisément modulables en fonction de la taille, de la forme, et de la distance entre les agrégats.

La sensibilité de la résonance plasmon des nanoparticules d'Ag, en fonction de leur environnement, est également exploitée dans le domaine de la bio-détection. L'ajout d'une couche de nanoparticules d'Ag, sur un substrat fonctionnalisé permet de détecter la présence de l'élément recherché, même lorsque celui-ci n'est présent qu'en très faible quantité [169], [170].

Etant donné les nombreuses possibilités d'applications des propriétés optiques de l'argent, il serait intéressant de l'associer à un autre métal afin de coupler leurs propriétés intrinsèques.

Cas du système Ag-Co

Le système AgCo, dont les calculs théoriques suggèrent une faible interaction des deux métaux et une ségrégation superficielle de l'Ag, est propice à l'exploitation des propriétés optiques de surface de ce dernier, qui pourraient être potentiellement modulées par la taille des nanoparticules d'AgCo, mais aussi par leur composition, et leur configuration chimique.

En 2012 et 2014, R. Sachan et al. ont mis en évidence la potentialité des propriétés plasmoniques des nanoparticules d'AgCo [151], [22]. Ces nanoparticules d'AgCo de 50 à 200nm, ségréguées sous forme de particules bi-compartmentalisées de type Janus, présentent un fort décalage de la résonance plasmon vers le rouge avec l'augmentation de la taille des objets, ou de la composition en cobalt. D'après cette étude, le décalage de la résonance plasmon des particules d'AgCo est dix fois supérieure aux particules monométalliques d'Ag sur une gamme de tailles similaire. En outre, la sensibilité de cette résonance à l'environnement des particules bimétalliques est comparable à celle de l'Ag, et les agrégats d'AgCo, qui sont moins sujets au vieillissement, conservent leur propriétés optiques à plus long terme. La dégradation dans le temps des particules d'Ag pures provient de l'oxydation de l'Ag sous forme d'Ag₂O au cours du temps. En revanche, dans le cas des particules d'AgCo, la plus forte tendance à l'oxydation du Co permet de limiter celle de l'Ag par processus sacrificiel au détriment du Co, si bien que les propriétés optiques du système bimétallique sont préservées à plus long terme.

Ces travaux démontrent que l'association de l'Ag et du Co sous forme de nanoparticules permet non seulement d'accroître la gamme de variation en fréquence de la résonance plasmon, mais également de garantir la non-détérioration des propriétés optiques des dispositifs au cours du temps.

Bilan

Les résultats des études sur les propriétés magnétiques et optiques des nanoparticules d'AgCo, démontrent la potentialité de la synergie de ces deux métaux, qui est uniquement rendue possible à l'échelle nanométrique. Ces études ouvrent la voie au développement des recherches fondamentales et appliquées sur ce système bimétallique, qui présente des configurations structurales et des propriétés physico-chimiques aussi bien innovantes qu'originales.

Chapitre 2

Elaboration des nanoparticules et méthodes

Sommaire

2.1	Méthodes d'élaboration par voie physique	81
2.1.1	Dépôt agrégat par agrégat.	81
2.1.2	Dépôt atome par atome	82
2.1.3	Dépôt par évaporation thermique et condensation sous ultravide	82
2.1.3.1	Principes	82
2.1.3.2	Intérêts de la méthode	82
2.1.3.3	Les mécanismes de croissance d'un dépôt atome par atome	83
2.1.4	Dispositifs de croissance	87
2.1.4.1	Bâti ultra-vide de l'ICMN :	87
2.1.4.2	Bâti ultra-vide de la ligne SIXS (synchrotron SOLEIL) :	89
2.1.5	Préparation des échantillons	90
2.1.5.1	Les différents types de substrats et de dépôts.	90
2.1.5.2	Calibration des sources par RBS	91
2.1.5.3	Etalonnage du four par pyrométrie optique	93
2.2	La microscopie électronique en transmission	95
2.2.1	Imagerie en mode conventionnel	95
2.2.2	Imagerie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF)	97
2.3	Méthode de simulation numérique des nanoparticules libres AgCo	99

La première partie de ce chapitre présente sommairement les méthodes d'élaboration par voie physique de nanoparticules supportées, afin de mettre en évidence les avantages et les limites de la méthode d'élaboration par évaporation thermique puis condensation sous ultravide qui est employée dans ce travail. Ensuite, les mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules sont abordés, puis les dispositifs expérimentaux, les substrats utilisés, la préparation des échantillons, et l'importance de la calibration des sources grâce à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) sont présentés. La deuxième partie présente brièvement les principes de la microscopie électronique en transmission et les modes d'imagerie utilisés pour étudier les nanoparticules dans le cadre de ce travail. Enfin, la troisième partie expose la méthode de simulation numérique Monte Carlo qui permet de prédire les structures d'équilibre d'agrégats libres AgCo en fonction de leur taille et de leur composition, et de fournir des modèles pour simuler le signal de diffusion des rayons X aux grands angles afin d'analyser les spectres expérimentaux.

2.1 Méthodes d'élaboration par voie physique

Les méthodes d'élaboration par voie physique de type "bottom-up" de nanoparticules supportées se distinguent en deux catégories. Comme l'indiquent les études expérimentales de la littérature présentées au chapitre 1, les échantillons de nanoparticules peuvent être obtenus soit à partir d'un dépôt agrégat par agrégat, soit à partir d'un dépôt atome par atome sur le substrat.

2.1.1 Dépôt agrégat par agrégat.

Les dépôts agrégat par agrégat sont effectués grâce à la méthode de condensation en vol d'atomes préalablement en phase vapeur. Ces agrégats sont ensuite dirigés sur un substrat avec une faible énergie cinétique afin de garantir l'adsorption des agrégats et la conservation de leur structure lors de l'arrivée sur le substrat (Méthode LECBD : Low Energy Cluster Beam Deposition [147], [103]). La condensation (agrégation) des atomes métalliques s'effectue par refroidissement dans un gaz inerte grâce aux pertes énergétiques causées par les collisions atomiques entre la vapeur métallique et le gaz (Ar, He,...)[103]. La vapeur métallique peut être obtenue par différents procédés comme la pulvérisation laser [103], le bombardement ionique [127], la pulvérisation magnétron [106], ou l'évaporation thermique [33], [123]. La croissance des particules est interrompue par une détente adiabatique supersonique [171].

Le dispositif de croissance par la méthode LECBD peut être couplé à un déviateur quadrupolaire électrostatique qui permet de sélectionner les nanoparticules en fonction de leur masse et d'obtenir des populations de particules avec une faible distribution en taille [148], [145] (Figure 2.1).

Pour ce type de méthode d'élaboration, la composition des objets est contrôlée par la composition initiale de la source métallique (barreau métallique, billes métalliques dans un creuset,...) et est donc difficilement modulable. La formation des particules est très rapide, quelques millisecondes à quelques nanosecondes [33], si bien que la croissance s'effectue souvent dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique des systèmes. La densité des objets est contrôlable. Il est donc possible d'éviter les phénomènes de coalescence au cours des dépôts [7].

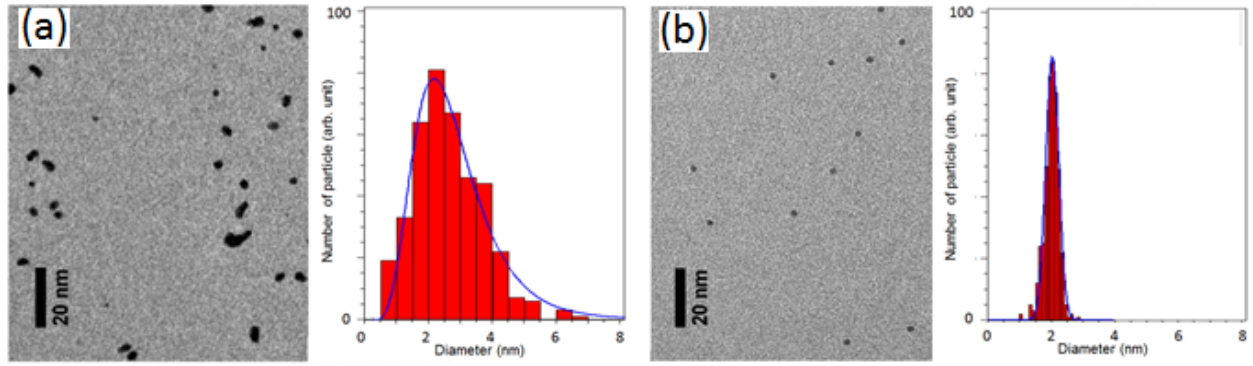


FIGURE 2.1 – Comparaison entre les observations par TEM, et les histogrammes de taille correspondants, de nanoparticules de CoPt déposées sur une membrane de carbone amorphe et élaborées par la méthode LECBD (a) sans et (b) avec une sélection en taille des particules grâce au déviateur quadrupolaire. La densité de particules est de l'ordre de 10^{10} part. cm^{-2} . Les écarts types relatifs (σ_D/D) sur le diamètre moyen des populations de nanoparticules sont (a) de 40% et (b) de 7% [96].

2.1.2 Dépôt atome par atome

Les nanoparticules supportées élaborées par un dépôt atome par atome sont obtenues grâce à la nucléation des agrégats métalliques directement sur le substrat suite à la vaporisation des atomes à partir d'une source métallique, puis à leur condensation sur le substrat. La vapeur métallique initiale peut être créée par différents procédés : ablation laser [172], pulvérisation cathodique [173], évaporation thermique [109], Seule la méthode par évaporation thermique qui est employée dans le cadre de cette étude est détaillée ci-après.

2.1.3 Dépôt par évaporation thermique et condensation sous ultravide

2.1.3.1 Principes

L'évaporation thermique des atomes est obtenue soit en chauffant une source solide déposée dans un creuset jusqu'à la vaporisation ou la sublimation du métal [174], soit par bombardement électronique d'un barreau métallique lorsque la température de vaporisation du métal est très élevée. Les atomes évaporés en direction du substrat situé en vis-à-vis des sources métalliques se déposent sur le substrat. Cette technique nécessite que l'ultravide dans la chambre de dépôt soit de l'ordre de $\sim 10^{-9}$ mbar. Un tel vide permet également d'éviter la pollution et l'oxydation des échantillons. Le flux d'atomes évaporés thermiquement est fonction de la température de la source et de la pression dans la chambre de dépôt.

2.1.3.2 Intérêts de la méthode

Les points avantageux de la technique d'élaboration par évaporation thermique sous ultra-vide (UHV) sont :

- Le contrôle du flux d'atomes par l'intermédiaire de la température de la source [175]
- La possibilité d'un contrôle indépendant des différentes sources métalliques qui permet de [15] :

- maîtriser la composition des nanoparticules
- procéder à des dépôts simultanés des différents métaux ou à des dépôts successifs afin d'étudier le rôle de la cinétique de croissance.
- une vitesse de dépôt lente (plusieurs heures pour déposer une monocouche) qui est bien plus faible que pour les évaporations par ablation laser ou pulvérisation cathodique [176], ou les méthodes de dépôt agrégat par agrégat. Cette vitesse de dépôt réduite permet de s'approcher des conditions d'équilibre thermodynamique au cours de la croissance des nanoparticules.
- La possibilité d'adapter les sources d'évaporation des métaux sur différents bâtis UHV, comme sur les lignes de lumières des synchrotrons [20], ce qui permet d'étudier les nanoparticules in-situ au cours de la croissance à l'aide de plusieurs méthodes d'analyse.

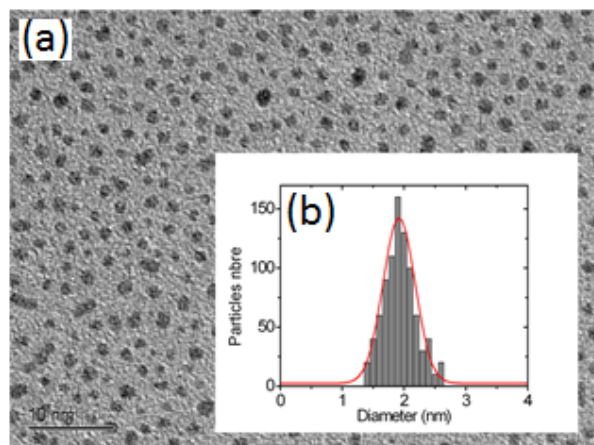


FIGURE 2.2 – (a) Image TEM de nanoparticules de CoPt déposées sur une membrane de carbone amorphe élaborées par la méthode d'évaporation thermique sous UHV et (b) l'histogramme de taille associé. La densité de particules est de l'ordre de 10^{12} part. cm^{-2} . L'écart type relatif (σ_D/D) sur le diamètre moyen des particules est de 15% [96].

En revanche, les populations de nanoparticules présentent une dispersion en taille plus élevée que celles élaborées par les méthodes de condensation en vol ou par les méthodes par voie chimique. De plus, la densité de particules peut être élevée (Figure 2.2) ce qui peut conduire à l'élaboration de nanoparticules ramifiées même pour des objets de petite taille [175].

2.1.3.3 Les mécanismes de croissance d'un dépôt atome par atome

En fonction de la nature et de la quantité des atomes déposés, du flux atomique, de la température et du type de substrat, le dépôt d'atomes par évaporation-condensation sur un substrat peut conduire à la formation de couches continues (croissance couche par couche de Frank-Van der Merwe [177]) ou de particules (îlots) supporté(e)s (croissance de Volmer-Weber [178]). Le type de croissance dépend des tensions de surface entre le substrat et le vide (γ_s), entre le dépôt et le vide (γ_0) et entre le dépôt et le substrat (γ_i) :

- Si $\gamma_s < \gamma_0 + \gamma_i$, la minimisation de l'énergie totale du système tend à réduire les surfaces de contact aux interfaces entre le dépôt et le vide, et entre le dépôt et le substrat. Il s'agit alors de réduire le mouillage du métal sur le substrat ce qui conduit à la formation de particules, soit à une croissance dite de type Volmer-Weber (Figure 2.3 (a)).

- Si $\gamma_s > \gamma_0 + \gamma_i$, la minimisation de l'énergie totale du système tend à réduire les interfaces entre le substrat et le vide, si bien que le métal a tendance à recouvrir le substrat sous forme de couche continue (Figure 2.3 (b)). Néanmoins, lorsqu'une couche de métal recouvre le substrat, la contrainte du substrat peut modifier les tensions de surface et conduire à la formation de particules au-dessus de la couche continue (croissance de type Stranski-Krastanov [179], Figure 2.3 (c)).

La croissance des nanoparticules étudiées dans ce travail est de type Volmer-Weber.

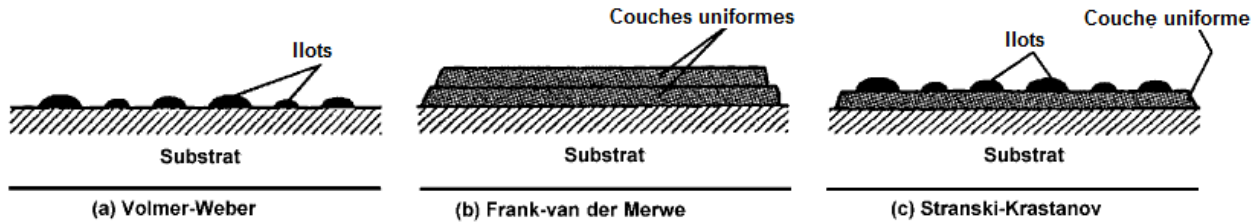


FIGURE 2.3 – Schéma d'une croissance de type (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe et (c) Stranski-Krastanov [180].

Processus de nucléation et de croissance :

La croissance des nanoparticules à partir d'un dépôt atome par atome se décompose en plusieurs étapes :

1. La nucléation :

Lorsque les atomes évaporés thermiquement rencontrent la surface du substrat, ils sont adsorbés sur la surface. Néanmoins, selon la nature des atomes, la vitesse de dépôt, le type de substrat, et la température du substrat, l'adsorption sur un site de surface peut être suivie de la ré-évaporation (désorption) des atomes, ou de leur diffusion sur le substrat par sauts successifs de site d'adsorption en site d'adsorption sous l'effet de l'énergie thermique qui permet la mobilité atomique. Certains sites de surface comme des lacunes, des défauts topologiques ou électroniques, ... constituent des puits de potentiels énergétiques et piègent les atomes qui s'y adsorbent. Si l'énergie thermique n'est pas suffisante pour vaincre la barrière de potentiel, les atomes piégés constituent alors des sites de nucléation. Lorsque la majorité des pièges de surface sont occupés, les atomes suivants nucléent autour des atomes préalablement piégés et des amas atomiques (germes) sont formés. Ces petits germes restent plus ou moins mobiles et peuvent croître sur le site d'origine par capture directe d'atomes évaporés, ou en piégeant d'autres atomes diffusant sur la surface. Ils peuvent aussi diffuser sur la surface jusqu'à s'agglomérer à d'autres germes (processus de coalescence dynamique [58], cf. 1.2.1.6), ou se désagréger et participer à la croissance de germes plus gros (processus de mûrissement d'Ostwald [59], cf. 1.2.1.6). Lorsque la quantité d'atomes déposés augmente, certains germes atteignent une taille suffisamment grande, appelée taille critique, au-delà de laquelle le coût énergétique associé à la capture d'atomes supplémentaires est plus faible que celui de la dissolution du germe. Dès lors, la croissance des germes commence, ils sont désormais appelés particules.

2. La croissance des nanoparticules :

Les particules peuvent continuer à croître soit par capture directe des atomes évaporés et de ceux diffusant sur le substrat, soit par des phénomènes de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald. Si la mobilité des particules est suffisante, une particule peut diffuser sur le substrat puis rentrer en contact avec une autre particule et former un objet plus gros : c'est la coalescence dynamique. Si la densité des objets est élevée, et que la taille des particules devient de l'ordre de la distance moyenne entre les particules, un pont d'interdiffusion peut se former entre deux particules pour former un objet plus gros de forme anisotrope : c'est la coalescence statique [15], [175].

L'ensemble de ces processus sont développés dans les travaux de thèse de N. Bouet (2006) et J. Penuelas (2008) effectués au CRMD (ancien nom de l'ICMN) [175], [15].

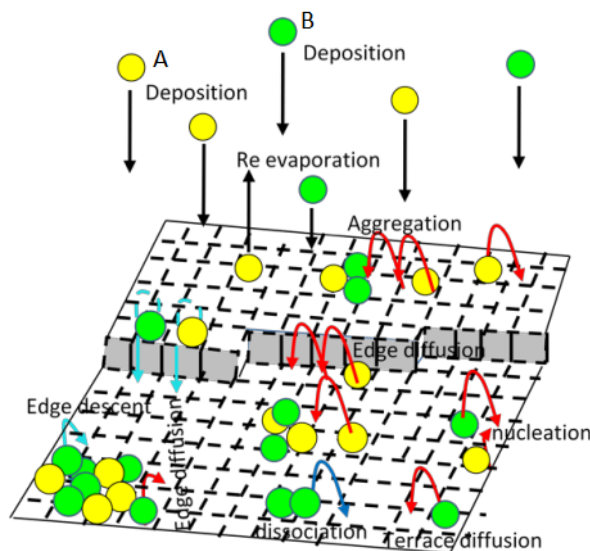


FIGURE 2.4 – Schéma des processus de nucléation et de croissance d'agrégats à partir d'un dépôt atome par atome.

Dans le cas des métaux étudiés dans ce travail de thèse, il faut noter que le taux de nucléation du Co est plus élevé que celui de l'Ag. En outre, l'angle de mouillage du Co sur la couche de carbone est faible, si bien que le dépôt d'atomes de Co conduit rapidement à la formation de nanoparticules ramifiées dès de très faibles quantités de matière ($1.5 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$), et à la formation d'une couche quand la quantité de Co augmente [175]. Dans le cas du Co, il est alors nécessaire de recuire les échantillons lorsqu'il s'agit d'élaborer des nanoparticules monométalliques de Co non ramifiées (Figure 2.5 (a) et (b)). Lorsque l'Ag et le Co sont déposés simultanément (cf. 2.2.1, Figure 2.12), aucun recuit n'est nécessaire, les particules obtenues ne sont pas ramifiées et le taux de nucléation est proche de celui des nanoparticules d'Ag [26] (Figure 2.5 (c)).

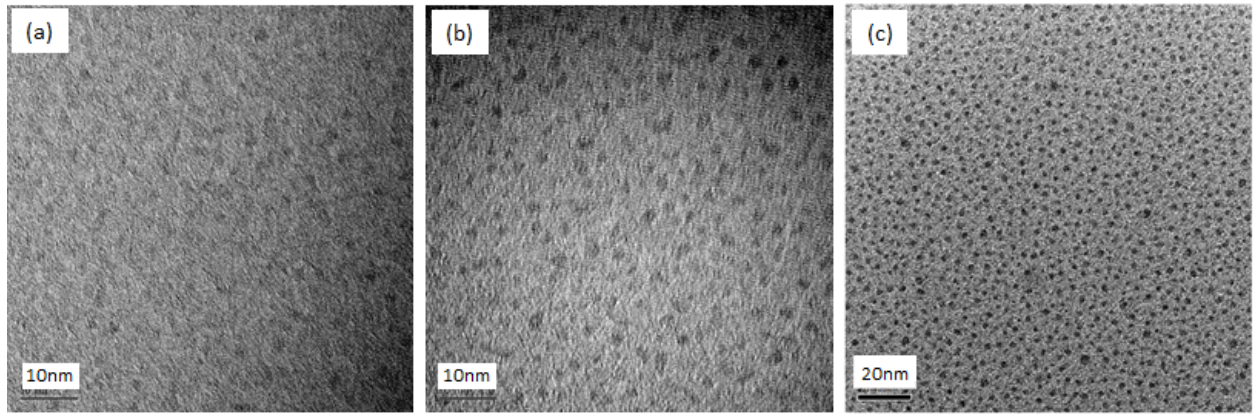


FIGURE 2.5 – (a) Dépôt de Co à RT : $Q_{Co} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$. (b) Nanoparticules de Co obtenues après un recuit à 200 ° C d'un échantillon similaire à celui de l'image (a). (c) Dépôt d'Ag à RT : $Q_{Ag} = 1.3 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$.

2.1.4 Dispositifs de croissance

2.1.4.1 Bâti ultra-vide de l'ICMN :

C'est sur le bâti ultra-vide de l'ICMN (Figure 2.6) qu'ont été réalisés tous les échantillons tests servant à déterminer les rôles des vitesses de dépôt de l'Ag et du Co, de la composition, du mode de dépôt, et de la température de dégazage des substrats sur la densité, la dispersion en taille, et l'homogénéité en composition des nanoparticules avant les mesures de diffusion des rayons X au synchrotron SOLEIL.

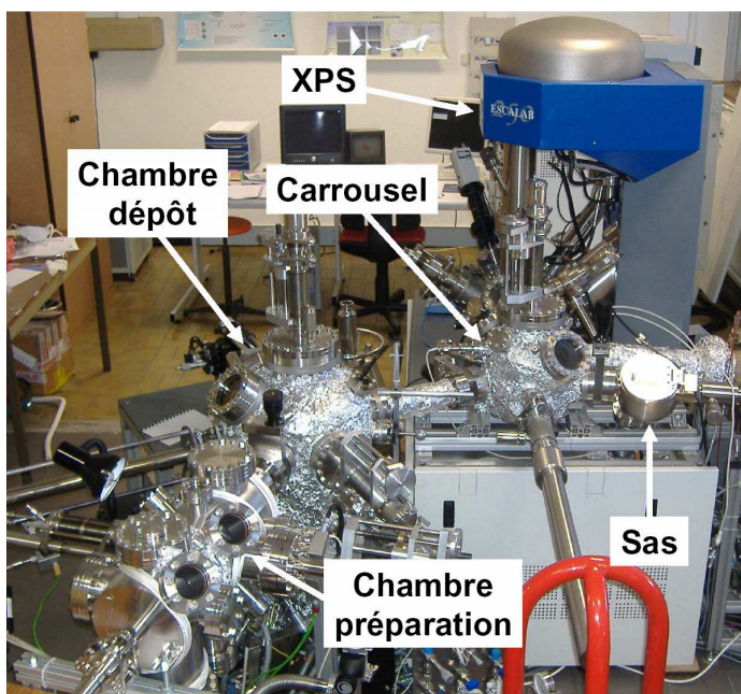


FIGURE 2.6 – Bâti ultra-vide du laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN).

Le bâti utilisé est composé de plusieurs chambres comme le montre la figure 2.6. Les échantillons sont introduits par l'intermédiaire du sas, où le vide, établi par le couplage d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire, peut atteindre la gamme 10^{-6} mbar en une demi-heure. Ils sont ensuite transférés dans le carrousel qui est une zone de stockage, où la pression est maintenue à 10^{-9} mbar grâce à une pompe ionique. Les échantillons situés dans le carrousel peuvent soit être dirigés vers une enceinte d'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS), soit vers la chambre de dépôt. Le spectromètre XPS est un modèle thermo ESCALAB 250 utilisé pour l'analyse chimique des surfaces. Dans la chambre de dépôt, une pompe ionique permet d'atteindre une pression entre 1 et $5 \cdot 10^{-10}$ mbar typique de l'ultravide ($< 10^{-9}$ mbar). Enfin la chambre de dépôt est reliée à la chambre de préparation. Cette zone, maintenue sous une pression de 10^{-9} mbar par pompage turbomoléculaire, peut être utilisée pour nettoyer des substrats par bombardement ionique, ou recevoir des échantillons.

Une photographie des différents éléments à l'intérieur de la chambre de dépôt est présentée sur la figure 2.7 :

- La canne de transfert permet de transporter les échantillons entre le carrousel et la chambre de dépôt.
- Deux manipulateurs permettent de positionner les substrats dans la zone des cônes d'évaporation des sources de métaux. Le manipulateur 1 possède un four résistif qui permet de chauffer les échantillons jusqu'à une température de 800 ° C. Il est utilisé pour le dégazage des substrats, les croissances de nanoparticules en température, ou les recuits des échantillons. Le manipulateur 2 est équipé d'un four par bombardement électronique qui permet d'atteindre une température de 1100 ° C.
- Plusieurs évaporateurs de sources métalliques sont installés :
 - Pour le Co, l'évaporateur est constitué d'une cellule de type Knudsen RIBER 100L. Des billes de Co sont introduites dans une creuset en alumine. L'évaporation thermique du Co s'effectue grâce au chauffage résistif du creuset à une température supérieure ou égale à 1110 ° C. Le flux d'atomes est contrôlé par la température de la source.
 - La chambre de dépôt contient trois évaporateurs de type OMICRON EFM3 qui permettent une évaporation thermique des métaux par bombardement électronique. Pour l'Ag, des billes métalliques sont déposées dans un creuset en molybdène chauffé par bombardement électronique et polarisé positivement. Le flux d'atomes est fonction du flux d'électrons émis, qui dépend lui-même du courant et de la différence de potentiel appliqués. Sur la photographie de la figure 2.7 ces sources sont indiquées comme les sources de Pt, Ag, et alumine.

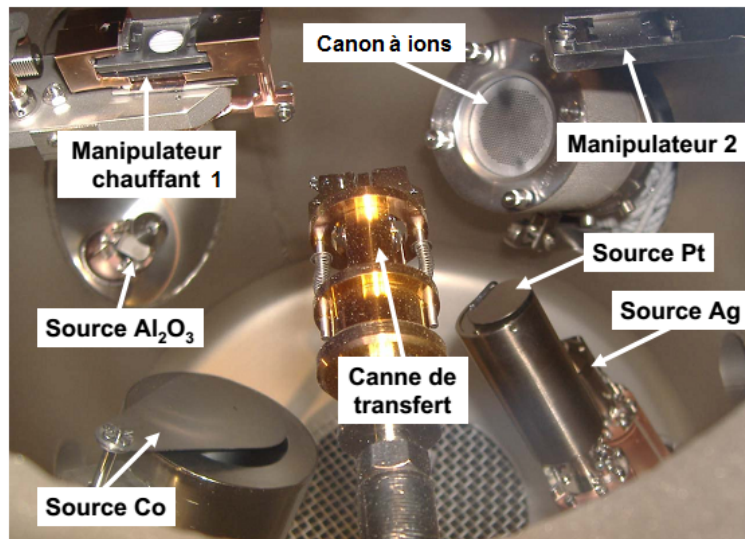


FIGURE 2.7 – Photographie des différents éléments à l'intérieur de la chambre de dépôt de l'ICMN.

2.1.4.2 Bâti ultra-vide de la ligne SIXS (synchrotron SOLEIL) :

Les échantillons étudiés par diffusion des rayons X au cours de la croissance des nanoparticules et de leur recuit (chapitre 4) sont élaborés dans le bâti ultra-vide couplé à un diffractomètre sur la station UHV de la ligne de lumière SIXS (Figure 2.8, détails techniques disponibles sur le site internet de la ligne [181]).

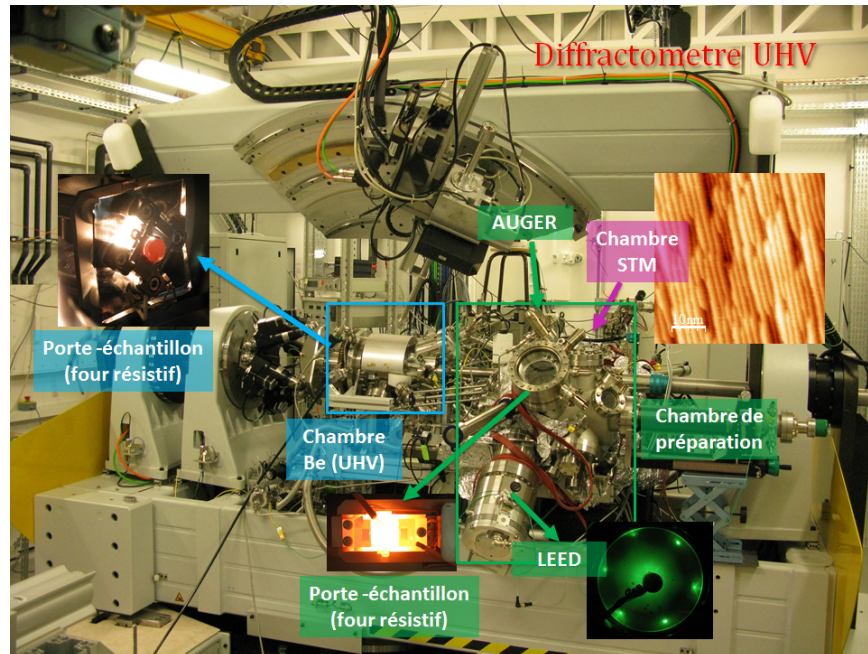


FIGURE 2.8 – Dispositif UHV de la ligne de lumière SIXS au synchrotron SOLEIL.

Ce dispositif est composé de trois chambres sous ultravide (10^{-10} mbar) qui communiquent à l'aide de cannes de transfert :

- La chambre de préparation possède :
 - un manipulateur équipé d'un four résistif et d'une balance à quartz.
 - Un canon à ions qui permet de préparer les surfaces.
 - Un dispositif de mesures par diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) pour étudier la structure des surfaces.
 - Un dispositif de Spectroscopie d'Électrons Auger (AES) qui permet de déterminer la nature des éléments présents à la surface de l'échantillon et la composition élémentaire de la surface.
- La chambre STM qui n'est pas visible sur la photographie puisque qu'elle est située derrière la chambre de préparation possède :
 - un four par bombardement électronique
 - un microscope à effet tunnel (STM) SPECS qui permet de coupler les mesures de diffusion des RX aux mesures STM sur un même échantillon.
 - un canon à ions utilisé pour préparer les surfaces ou nettoyer la pointe STM

- La chambre Be utilisée pour les mesures de diffusion de rayons X qui possède :
 - un support échantillon équipé d'un four résistif permettant d'atteindre une température de 800 ° C.
 - un canon à ions pour bombarder les échantillons.
 - un spectromètre de masse.
- une chambre carrefour qui permet de stocker des échantillons et de les transférer entre les différentes chambres.

Toutes les chambres disposent de plusieurs brides qui permettent d'installer des évaporateurs pour élaborer des échantillons in-situ. De plus, des gaz peuvent être introduits pour permettre d'étudier la physisorption sur des surfaces.

Dans le cadre de cette étude, la source d'Ag utilisée à l'ICMN est également employée pour les dépôts sur la ligne SIXS. En revanche, la source de Co est différente, l'évaporation thermique n'est pas réalisée par chauffage résistif grâce à une cellule Knudsen, mais par bombardement électronique d'un barreau de Co installé dans un évaporateur OMICRON EFM3 comparable à celui de la source d'Ag.

2.1.5 Préparation des échantillons

2.1.5.1 Les différents types de substrats et de dépôts.

Pour les observations par TEM, les substrats utilisés sont des grilles de Cu recouvertes d'une couche de carbone amorphe. Pour les mesures de diffusion des rayons X et les mesures par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, les substrats utilisés sont des wafers de Si (100) recouverts d'une couche de silice native d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm, elle-même recouverte d'une couche de carbone amorphe d'une épaisseur moyenne de 5 nm (C/SiO₂/Si). Cette couche de carbone amorphe présente deux intérêts. Tout d'abord, elle est similaire pour les différents substrats utilisés ce qui permet de comparer la morphologie, la dispersion en taille et la densité des nanoparticules des échantillons étudiés par TEM et par diffusion des rayons X. Pour les substrats C/SiO₂/Si, elle constitue également une barrière de diffusion entre les métaux et la silice, et évite alors la formation de siliciures lors de dépôts en température ou de recuits thermiques comme le démontrent les travaux de thèse de J. Penuelas [15].

Avant les dépôts métalliques, les substrats sont dégazés à une température de l'ordre de 200 ° C pour éliminer les molécules adsorbées sur la surface. Ces molécules constituent des pièges de surface pour les atomes métalliques qui arrivent sur les substrats, et peuvent affecter l'homogénéité spatiale des nanoparticules sur le substrat et leur dispersion en taille [26], [175]. Un recuit supérieur à 200 ° C dégrade la couche de carbone sur les grilles de Cu. Etant donné que la densité de particules dépend de la température de dégazage [26], les substrats C/SiO₂/Si sont alors dégazés à la même température.

Les croissances des nanoparticules bimétalliques AgCo étudiées peuvent être effectuées selon différents modes de dépôt. Certains échantillons sont élaborés par dépôts simultanés de l'Ag et du Co et seront notés Ag&Co, tandis que d'autres sont élaborés par dépôts successifs soit de l'Ag puis du Co (notés Co/Ag), soit du Co puis de l'Ag (notés Ag/Co).

2.1.5.2 Calibration des sources par RBS

La composition, la taille, et la dispersion en taille des nanoparticules bimétalliques sont fonction des flux atomiques utilisés ; il est alors essentiel de déterminer ces derniers et de calibrer les sources de métaux.

Les quantités de matière des échantillons sont mesurées ex-situ par Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) au laboratoire CEMTHI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans grâce à un accélérateur de particules α ($^4\text{He}^+$) de type Van de Graaff. Cette méthode d'analyse consiste à diriger un faisceau de particules α sur un échantillon avec une énergie E_0 , et de mesurer les énergies des différentes particules rétrodiffusées par les atomes de la cible (Figure 2.9). L'énergie d'une particule rétrodiffusée et la section efficace de son interaction avec la matière sont fonction de la nature chimique de l'élément cible. Ces particules α de haute énergie (quelques MeV) permettent de sonder la matière jusqu'à une profondeur de l'ordre du μm . La spectrométrie RBS est une méthode non destructive qui permet alors de déterminer les éléments présents à la surface des échantillons et la quantité de matière associée à chaque élément [182].

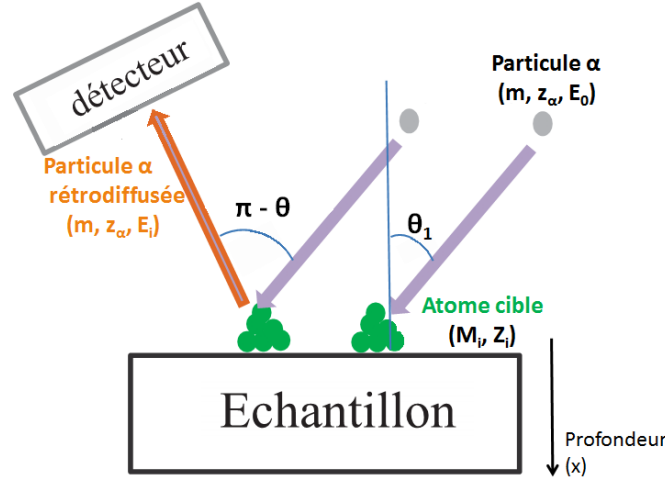


FIGURE 2.9 – Représentation schématique du processus de rétrodiffusion Rutherford de particules α ($^4\text{He}^+$) [26].

Lorsque les particules α chargées, de masse m , et d'énergie E_0 pénètrent dans l'échantillon, elles interagissent par interactions coulombiennes avec les électrons et les noyaux des atomes de la cible, et elles sont rétrodiffusées selon un angle θ avec une énergie $E_i < E_0$ telle que [183], [184] :

$$\frac{E_i}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_i^2 - m^2 \sin^2(\theta)} + m \cos(\theta)}{m + M_i} \right)^2 \quad (2.1)$$

où M_i est la masse de l'atome cible de nature chimique i . Ainsi, les positions en énergie des pics de rétrodiffusion Rutherford renseignent sur la nature chimique des éléments de la cible.

De plus, la section efficace de diffusion différentielle σ_i , liée aux interactions coulombiennes entre les particules α de charge z_α et un atome de nature i , est proportionnelle au carré du numéro

atomique Z_i de l'élément cible :

$$\sigma_i(E_0, \theta) = \frac{z_\alpha^2 Z_i^2 e^4 \left(\cos(\theta) + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M_i} \sin(\theta)\right)^2} \right)^2}{4 E_0^2 \sin(\theta)^4 \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M_i} \sin(\theta)\right)^2}} \quad (2.2)$$

Par conséquent, le nombre de particules α rétrodiffusées est d'autant plus grand que l'élément est lourd. La quantité d'atomes de nature i par unité de surface irradiée, notée Q_i , est alors déterminée par la relation suivante :

$$Q_i = \frac{A_i \cos(\theta_1)}{N \omega \sigma_i(E_0, \theta)} \quad (2.3)$$

où A_i est l'aire du pic de rétrodiffusion Rutherford associé à l'élément de nature i , N est le nombre de particules α incidentes par stéradian, ω est l'angle solide de détection, et θ_1 est l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon.

Les contributions au signal de rétrodiffusion Rutherford d'éléments répartis en profondeur (comme les éléments du substrat) ne sont pas des pics de diffusion étroits localisés à une position en énergie bien déterminée, mais plutôt un plateau en raison des pertes d'énergie cinétique successives des particules α au cours des aller-retours dans l'échantillon. En particulier, l'énergie $E(x)$ d'une particule rétrodiffusée à une profondeur x par rapport l'énergie $E(0)$ d'une particule rétrodiffusée à la surface par un élément cible i est :

$$E(x) = E(0) - Sx \quad (2.4)$$

où S est le facteur des pertes d'énergie tel que :

$$S = \frac{E(x)}{E(0)} \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_{aller} \frac{1}{\cos(\theta_1)} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{retour} \frac{1}{\cos(\theta_2)} \right] \quad (2.5)$$

où θ_1 est l'angle entre le faisceau de particules α et la normale à l'échantillon lors de l'entrée dans l'échantillon, et θ_2 est l'angle entre le faisceau rétrodiffusé et la normale à l'échantillon lors de la sortie des particules α de l'échantillon. Ce terme permet alors de transformer l'échelle liée à la profondeur en échelle d'énergie [183].

Les échantillons étudiés au cours de ce travail sont irradiés sur une zone de 2 mm * 2 mm par un faisceau de particules α de 2 MeV et un courant de 20 nA. La résolution du détecteur est de 11 keV. Les spectres expérimentaux des échantillons (Figure 2.10) sont simulés grâce au logiciel SIMNRA¹. Des étalons permettent d'établir la conversion entre les canaux du détecteur et les énergies des particules rétrodiffusées afin d'identifier les différents éléments chimiques de l'échantillon. Le cobalt et l'argent sont des éléments plus lourds que ceux du substrat si bien que leurs contributions apparaissent à plus hautes énergies (Co : ~ 1525 keV, Ag : ~ 1730 keV). Ils sont situés en surface et sont présents en faible quantité, donc leurs contributions sont des pics étroits. En revanche, les éléments de la couche de silice native et du Si sont présents en quantité abondante et forment des couches épaisses si bien que des plateaux d'intensité sont obtenus. Etant donné que les atomes de Si du silicium cristallin sont situés plus en profondeur par rapport à la surface que ceux de la silice, leur contribution apparaît à plus faible énergie (Si_{cristallin} : ~ 730 keV, Si_{silice} : ~ 1130 keV. Les contributions des éléments légers comme les atomes d'oxygène de la silice et les atomes de carbone de la couche amorphe en surface apparaissent à faible énergie (O : ~ 570 keV, C : ~ 500 keV). Le logiciel

1. Le logiciel SIMNRA est disponible en accès libre à l'adresse suivante : www.rzg.mpg.de/mam/

SIMNRA contient les sections efficaces de chaque élément chimique, il s'agit alors d'indiquer les éléments chimiques constituant les différentes couches de l'échantillon et d'ajuster la quantité de matière jusqu'à obtenir une simulation satisfaisante des spectres expérimentaux. L'incertitude sur les quantités de matière déterminées est de 5% à 7%.

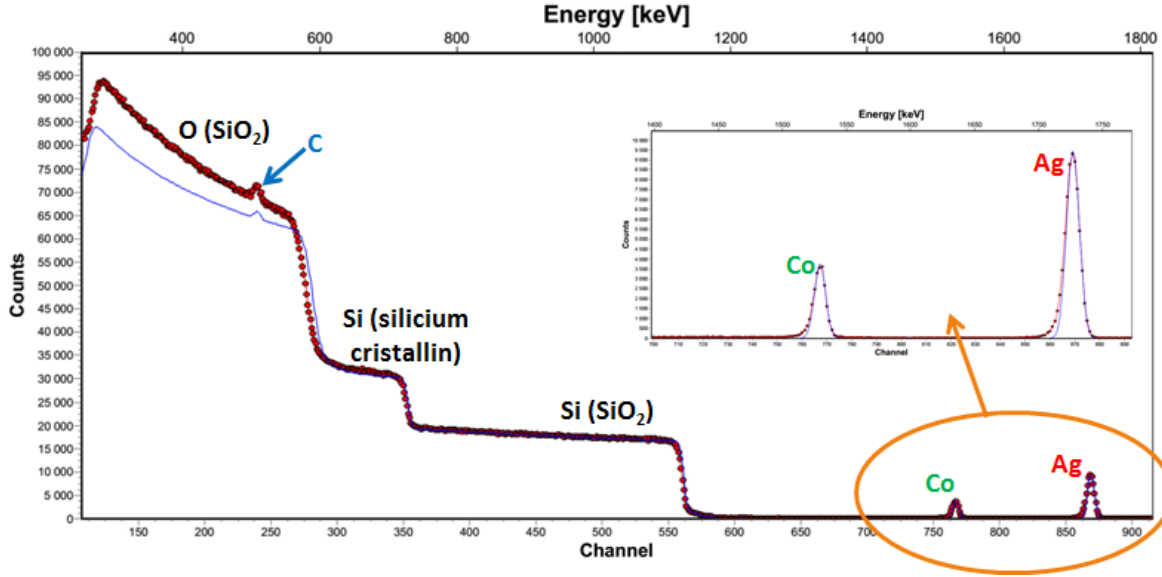


FIGURE 2.10 – Spectre de rétrodiffusion Rutherford d'un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.37}\text{Co}_{0.63}$ sur un substrat $\text{C}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La quantité d'Ag est de 1.2 ML et la quantité de Co est de 2.0 ML. L'aire du pic d'Ag est plus grande que celle du pic de Co car la section efficace d'interaction est proportionnelle à Z^2 .

La méthode RBS est utilisée pour la calibration des sources de métaux et pour déterminer la composition et les quantités de matière déposée de l'ensemble des échantillons étudiés dans le chapitre 4. Pour faciliter la manipulation des quantités d'atomes déposées, la notion de monocouche (ML) est utilisée. Quelle que soit la nature du métal, la monocouche est choisie équivalente à $1.5 \cdot 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$.

2.1.5.3 Etalonnage du four par pyrométrie optique

Le four résistif de la ligne de lumière SIXS situé dans la chambre de mesure de diffusion est étalonné par pyrométrie optique [185] avant chaque campagne d'expérience. En effet, bien que le thermocouple soit placé juste derrière le porte-échantillon, rien ne garantit que la température indiquée par le thermocouple corresponde à celle de la surface de l'échantillon à cause des pertes thermiques liées à l'épaisseur du porte-échantillon.

La pyrométrie optique permet de déterminer la température d'un corps réel T à partir de celle du corps noir T_λ , auquel on attribue l'émissivité monochromatique ϵ_λ du matériau dont on observe le rayonnement à la longueur d'onde λ . D'après la loi de Planck, la relation entre T et T_λ est la suivante :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\lambda} = \frac{\lambda \ln(\epsilon_\lambda)}{C_2} \quad (2.6)$$

où $C_2 = hc/k$, avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans la vide, et k la constante de Boltzmann.

Etant donné que le silicium est transparent sur la gamme en longueur d'onde accessible (2.0 à 2.8 μm) par le pyromètre (IP 140 IMPAC-Pyrometer), c'est directement le rayonnement émis par le porte-échantillon en tantale à une longueur d'onde de 2.4 μm qui est mesuré. L'émissivité monochromatique ($\epsilon_{\lambda_{Ta}}$) dépend de la longueur d'onde du rayonnement, de l'oxydation et de la rugosité du matériau [186], [187]. Elle est estimée à 0.75. La température en surface de la plaque de Ta est inférieure de 60 ° C à 100 ° C par rapport à celle indiquée par le thermocouple pour des températures entre 200 ° C et 400 ° C. Pour une émissivité de 1 (cas du corps noir), ces écarts sont de -50 ° C et -95 ° C.

2.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une méthode d'imagerie locale dans l'espace réel permettant d'atteindre des grandissements allant jusqu'à 10^6 et d'atteindre la résolution atomique. Les différentes interactions des électrons avec la matière permettent d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure, et la composition d'objets nanométriques, et aussi sur la répartition spatiale des atomes en fonction de leur nature chimique dans les objets [188], [18]. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des nanoalliages et permet d'obtenir des informations à l'échelle de la particule individuelle. Ces dernières années, le perfectionnement des microscopes à l'aide de correcteurs d'aberrations des lentilles électromagnétiques et l'installation de cellules environnementales permettent par exemple d'observer in-situ et en temps réel l'évolution des nanoparticules lors de la croissance et de traitement sous gaz [189], [190].

De nombreux ouvrages présentent les principes et la théorie des interactions électron-matière et de formation des images par microscopie électronique en transmission [191], [192], [193]. Dans cette partie, ces principes sont présentés succinctement, et l'intérêt est porté sur les modes d'imagerie et la méthodologie d'analyse qui sont utilisés pour l'étude des nanoparticules AgCo au chapitre 4.

Les mesures par microscopie électronique présentées dans ce travail ont été réalisées soit au Centre de Microscopie Electronique (CME) de l'Université d'Orléans sur un appareil Philips CM20 fonctionnant à 200kV, soit au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) à Paris sur un appareil Jeol corrigé des aberrations sphériques de l'objectif ARM200.

2.2.1 Imagerie en mode conventionnel

Un schéma de microscope électronique en transmission est présenté sur la figure 2.11. Il comporte :

- un canon à électrons qui permet de produire les électrons et de leur fournir l'énergie désirée.
- un système condenseur comportant des lentilles permettant de focaliser le faisceau d'électrons, et de produire des ouvertures de faisceau adaptées aux différentes études.
- l'objectif qui permet de délivrer soit une image intermédiaire, soit le diagramme de diffraction de l'objet.

Chaque atome constituant l'objet étudié est une source de rayonnement diffusé, et la diffraction se produit si l'objet est cristallin. Plusieurs modes d'imagerie peuvent être utilisés en insérant un diaphragme dans le plan focal de l'objectif. En pratique, soit le faisceau transmis soit un faisceau diffracté est sélectionné à l'aide du diaphragme objectif. Les images en champ clair sont celles formées après sélection du faisceau transmis. Les objets apparaissent alors en sombre. Si les grains de matière sont cristallins, leurs images sont d'autant plus foncées que leurs orientations dans le faisceau électronique sont près d'une orientation de Bragg. Les images en champ sombre sont celles obtenues après sélection d'un faisceau diffracté. Étant donné que seuls les grains de matière cristallins correctement orientés dans le faisceau diffractent le faisceau électronique, l'image obtenue est sombre et uniquement les grains cristallins qui correspondent au faisceau sélectionné apparaissent en clair.

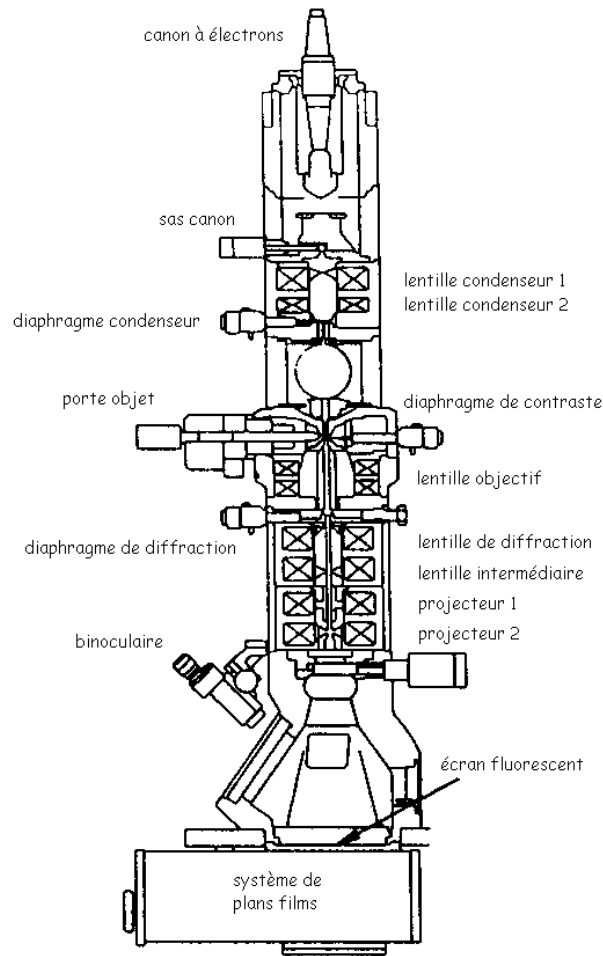


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la colonne d'un microscope électronique en transmission [194].

Pour former des images TEM en Haute Résolution (HRTEM) il s'agit de sélectionner le faisceau transmis et un faisceau diffracté puis d'observer l'image formée dans le plan image à partir des interférences de ces deux faisceaux. Les images formées présentent alors un contraste qui permet d'observer l'arrangement atomique des atomes dans les nanoparticules, et de déterminer leur géométrie structurale en étudiant les distances interatomiques et les angles entre les différents plans atomiques. Néanmoins, ce type de cliché est très sensible à la focalisation du faisceau et nécessite que les axes cristallins soit orientés parallèlement au faisceau incident.

La résolution des images TEM est définie comme la plus petite distance discernable entre deux objets. Elle est limitée par la taille du diaphragme objectif, et elle est fonction des aberrations sphériques et chromatiques de la lentille objectif et de la longueur d'onde du faisceau électronique [188].

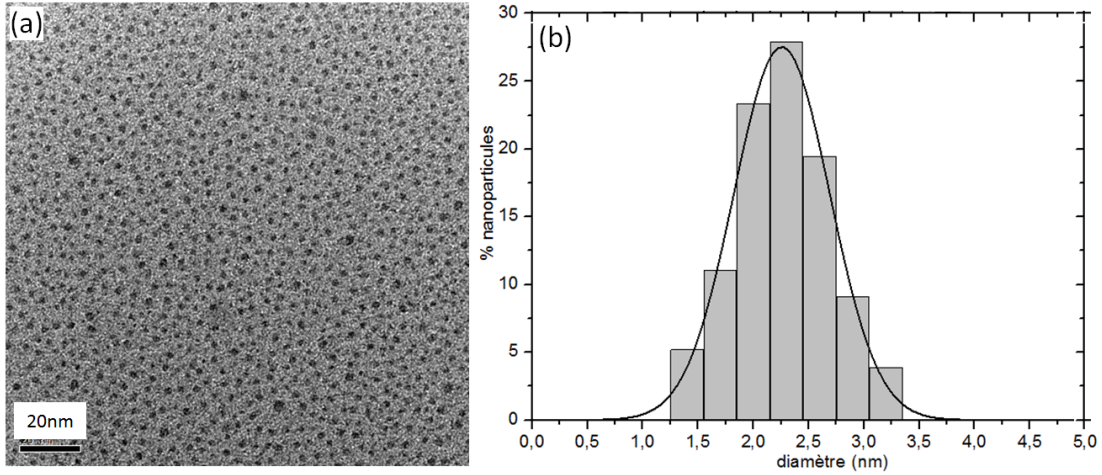


FIGURE 2.12 – (a) Image TEM en champ clair d’un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ élaborées par dépôt simultané, et (b) l’histogramme de taille réalisé à partir d’une statistique de mesure sur 250 particules. La quantité de matière est de l’ordre de $6.3 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$. Le diamètre moyen D de la population de particules est de 2.3 nm, et l’écart type relatif moyen σ_D/D est de 20%.

Les images TEM effectuées pour étudier la taille des particules, leur dispersion en taille, et la densité de nanoparticules sont des images en champ clair (Figure 2.12 (a)). Pour estimer le diamètre des particules, les objets sont considérés sphériques et le diamètre correspond au diamètre du cercle qui résulte de la projection de la sphère dans le plan d’observation. Les histogrammes de taille (Figure 2.12 (b)) sont réalisés à partir de mesures sur plusieurs centaines de particules. La fonction gaussienne est la loi de distribution qui décrit le mieux la dispersion en taille des nanoparticules étudiées :

$$g(D_i) = \frac{A}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D_i - D)^2}{2\sigma_D^2}\right) \quad (2.7)$$

où D_i est le diamètre d’une particule i de la distribution, D est le diamètre moyen de la distribution, σ_D est l’écart type de la distribution, et A est une constante de normalisation.

L’ajustement de l’histogramme de taille à l’aide de la loi gaussienne permet de déterminer le diamètre moyen D des nanoparticules et la distribution en taille σ_D avec une incertitude des mesures de l’ordre de 5%. La densité de particules correspond à la quantité d’objets sur le substrat par unité de surface, et son incertitude est de l’ordre de $1 \cdot 10^{12} \text{part. cm}^{-2}$.

2.2.2 Imagerie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF)

L’imagerie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF) consiste à mesurer l’intensité du signal diffusé à des angles supérieurs à 50 mrad par rapport au faisceau transmis (Figure 2.13). A ces grands angles, la diffusion de Bragg est négligeable si bien que le rayonnement diffusé est incohérent. L’intensité du signal dépend alors de la diffusion de chaque atome pris individuellement sans phénomène d’interférence. Le signal est fonction de la nature des éléments présents dans l’échantillon, et pour chaque élément l’intensité diffusée est proportionnelle à $Z^{1.7}$, où Z est le numéro atomique [195], [188].

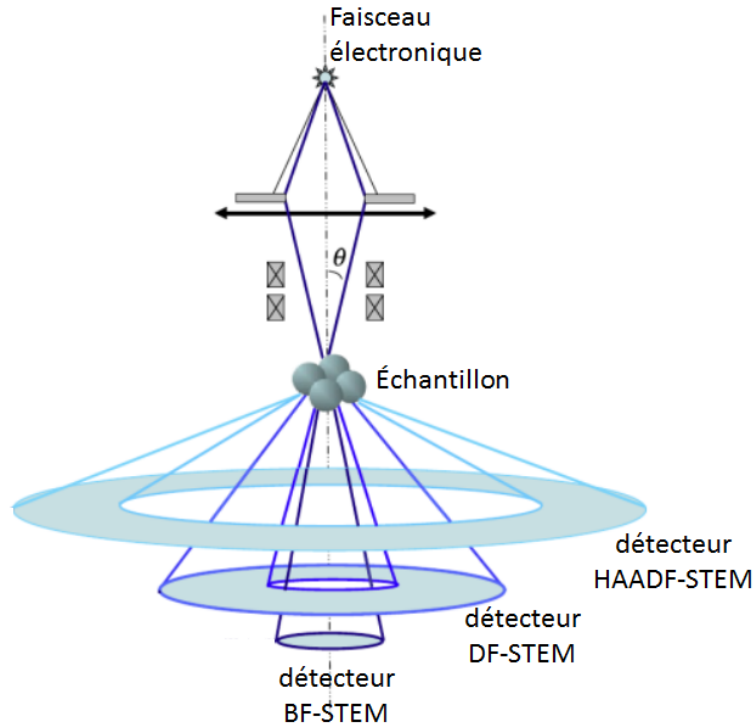


FIGURE 2.13 – Schéma de principe de l'imagerie HAADF [195].

L'acquisition d'images HAADF est réalisée à l'aide du mode balayage du microscope électronique (Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM). Le faisceau électronique incident parcourt la surface de l'échantillon et l'intensité diffusée est collectée point par point, ce qui nécessite que la taille et la convergence du faisceau restent inchangées au cours du balayage. Selon la position du détecteur, la reconstruction de l'image totale peut être une image en champ clair (BF), en champ sombre (DF), ou HAADF (Figure 2.13). L'imagerie HAADF-STEM est une méthode d'imagerie locale qui possède une sensibilité chimique particulièrement intéressante pour étudier la configuration chimique des nanoalliages [18], [78]. L'identification de l'état de mélange ou de ségrégation des métaux est d'autant plus aisée que le contraste en Z des éléments du nanoalliage est élevé (Figure 2.14).

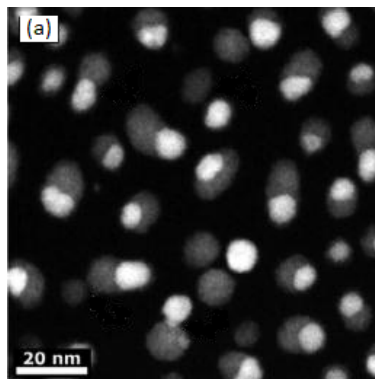


FIGURE 2.14 – Images HAADF-STEM de nanoparticules AgAu, Ag, et Au [196]. Les zones les plus brillantes sont riches en Au.

2.3 Méthode de simulation numérique des nanoparticules libres AgCo

Une des questions à l'origine de cette thèse était de développer des méthodes pour déterminer la répartition des constituants dans une nanoparticule bimétallique et de les appliquer cela au cas du système Ag-Co. L'apport de la simulation numérique apparaît indispensable pour décrire cette répartition qui, dans le cas Ag-Co, est principalement due à la ségrégation superficielle des constituants de l'agrégat (i.e. comment s'enrichit la surface de la nanoparticule en l'un des deux constituants) et au diagramme de phases de l'alliage massif qui donne les structures cristallographiques (cubique à faces centrées fcc, hexagonale compacte hcp) et chimiques (alliage ou tendance à la démixtion, cf. Figure 2.15) en fonction de la température [23], [197]. Cet apport doit tenir compte dans le cas des agrégats, des structures complètement différentes de l'alliage à l'état massif, comme l'icosaèdre (décrit dans le chapitre 1).

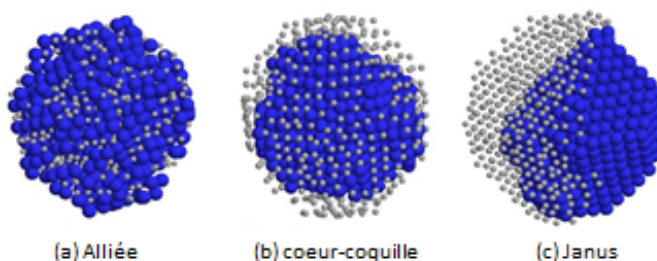


FIGURE 2.15 – Modèle de particules (a) alliées, (b) cœur-coquille, et (c) Janus.

L'intérêt de ces simulations est double, donner des éléments de compréhension sur la stabilité de différentes structures ségrégées en fonction de la composition et de la taille, des structures d'équilibre (ce qui n'est pas toujours le cas expérimentalement), et fournir des structures permettant de simuler le signal de diffusion des rayons X aux grands angles permettant d'interpréter les données expérimentales issues des nanoparticules (cf. chapitre 3) [15], [198]. L'idée est bien sûr de faire la distinction entre des structures observées stabilisées pour des raisons cinétiques ou d'équilibre et, dans ce dernier cas, quelles sont les forces motrices régissant les stabilités relatives (effet de cohésion, effet d'alliage et effet de taille d'atomes). Pour tenter de répondre à ces interrogations d'expérimentateurs, l'équipe SP2M de l'ICMMO (Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay) a débuté une étude sur le système AgCo, notamment par des simulations numériques de type Monte-Carlo (MC) permettant de déterminer les stabilités relatives des configurations cœur-coquille et Janus en fonction de la concentration, de la température, de la structure cristallographique des nanoparticules (polyèdre de Wulff ou icosaèdre) et de leur taille [199].

Nous nous limiterons dans cette partie au cadre théorique à l'origine des simulations MC effectuées dans ce groupe qui ont été remarquablement pertinentes pour l'interprétation directe des spectres de diffusion (cf. chap. 3 et chap. 4). Cependant, plus généralement, les résultats très intéressants [199] sur les poids relatifs des forces motrices de ségrégation et les stabilités relatives des deux configurations seront également commentés.

Le modèle énergétique

La méthode de simulation Monte-Carlo est une méthode de simulation atomistique. Elle repose sur la validité des potentiels interatomiques utilisés pour calculer l'énergie du système. Les potentiels à N-corps se révèlent réalistes pour l'étude des alliages métalliques. L'approche du second moment de la densité d'états traitée dans l'approximation des liaisons fortes conduit à des potentiels à N-corps [200], [201] utilisés avec succès dans de nombreuses études [24], [202], [203]. L'énergie du système s'écrit comme la somme de deux termes, un terme de bande, attractif, et un terme d'interaction de paire, répulsif. Le terme de bande s'écrit :

$$E_n^{bande} = -\sqrt{\sum_{m \neq n} \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{mn}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]} \quad (2.8)$$

où $i, j = \text{Ag ou Co}$ précisent la nature chimique des atomes situés sur les sites n et m , r_{ii}^0 (respectivement r_{jj}^0) correspond à la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur i (respectivement j), $r_{ij}^0 = (r_{ii}^0 + r_{jj}^0)/2$ et r_{mn} est la distance entre les sites n et m . ξ_{ij} est l'intégrale de saut effective entre les atomes de type i et j . Le terme de bande prend en compte la largeur de la densité locale d'états électroniques. Le terme répulsif d'interaction de paire est de type Born-Mayer :

$$E_n^{rep} = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r_{mn}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right] \quad (2.9)$$

Ce type de potentiel dont le caractère à N-corps provient de la racine carrée intervenant dans le terme de bande nécessite l'ajustement des paramètres (ξ_{ij} , q_{ij} , A_{ij} , p_{ij}) pour reproduire au mieux les grandeurs physiques caractéristiques du système : rayons atomiques r_{ij} , énergies de cohésion $E_{coh.}$, module élastique K , enthalpie de mélange... [203], [136]. Par exemple pour Ag-Co, $r_{Co}^0 = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{Ag}^0 = 1,45 \text{ \AA}$, $E_{coh.Co}^0 = -4,39 \text{ eV}$, $E_{coh.Ag}^0 = -2,95 \text{ eV}$...

La méthode Monte Carlo

Le potentiel interatomique étant fixé, les simulations de type Monte-Carlo avec relaxations permettent d'obtenir les valeurs d'équilibre des concentrations sur l'ensemble des sites de l'agrégat à une température donnée. Ces simulations permettent l'étude des propriétés d'équilibre du système à l'aide d'un processus d'échantillonnage aléatoire de l'espace des phases tout en faisant évoluer le système vers son état d'équilibre, correspondant au minimum du potentiel thermodynamique. Les grandeurs physiques mises en jeu sont évaluées numériquement comme une moyenne d'ensemble. Comme le nombre des états est colossal, il est préférable d'opter pour une méthode générant uniquement les états ayant la plus grande probabilité, i.e. ceux dont le poids de Boltzmann n'est pas négligeable et participe donc le plus dans l'évaluation des grandeurs thermodynamiques moyennes.

L'utilisation de l'algorithme de Metropolis [204] permet de générer une chaîne de Markov donnant ces états dont la probabilité est non négligeable. À partir d'une configuration initiale, la nanoparticule est explorée site par site en proposant un des deux types d'événements suivants [199],[24] :

- Un échange de position entre un atome de Co et un atome d'Ag,
- Un déplacement aléatoire de l'atome, son amplitude de déplacement étant de l'ordre de grandeur du déplacement quadratique moyen à la température donnée.

Pour chaque proposition, la variation d'enthalpie du système, ΔH , est calculée à l'aide du potentiel interatomique. La probabilité d'acceptation d'un évènement est alors donnée par $\text{Min}[1, \exp(-\Delta H/k_B T)]$. Quand $\Delta H < 0$, la nouvelle configuration est acceptée. En revanche, si $\Delta H \geq 0$, un nombre aléatoire $\eta \in [0,1]$ est tiré et la nouvelle configuration est acceptée si $\exp(-\Delta H/k_B T) \geq \eta$.

Afin de simuler le signal de diffraction des rayons X des nanoparticules, des modèles atomistiques, c'est-à-dire avec les positions des atomes de cobalt et d'argent, ont donc été utilisés. Ces modèles étaient issus soit des simulations Monte Carlo avec relaxations décrites ci-dessus et correspondant à des configurations d'équilibre, soit de modèles rigides d'icosaèdres, de décaèdres ou d'octaèdres tronqués construits avec une répartition chimique imposée sans critère énergétique (Chapitre 3).

Chapitre 3

La diffusion non-anomale et la diffusion anomale des rayons X appliquées aux nanoparticules supportées.

Sommaire

3.1 Interactions rayons X - atome : le phénomène de diffusion	106
3.1.1 Cas d'une charge élémentaire libre	106
3.1.2 L'électron lié à l'atome : origine de la diffusion résonante	107
3.1.3 Absorption et fluorescence X	110
3.1.4 Le facteur de diffusion atomique	112
3.1.4.1 Le facteur de forme f_0	112
3.1.4.2 Les facteurs de diffusion anomale f' et f''	113
3.2 La diffusion des rayons X par une assemblée d'objets supportés	116
3.2.1 Amplitude diffusée, intensité diffusée et dimensions des objets diffusants .	116
3.2.2 L'incidence rasante	118
3.3 La diffusion aux grands angles : organisation structurale des nanopar- ticules	120
3.3.1 Diffusion par des nanoparticules d'orientations aléatoires	120
3.3.2 Méthode d'analyse des spectres de diffusion des rayons X non-anomale aux grands angles.	122
3.3.2.1 Spécificités de la diffusion par des nanoparticules	122
3.3.2.2 Simulations de la diffusion des rayons X aux grands angles de nanoparticules	122
3.4 La diffusion anomale aux grands angles	132
3.4.1 Principe, intérêts, et difficultés d'analyse.	132
3.4.2 Détermination de la configuration chimique	133
3.4.2.1 Méthode 1 : Extraction des contributions des atomes "anomaux" .	134
3.4.2.2 Méthode 2 : Extraction des facteurs de structure partiels	135
3.4.2.3 Exemple d'un modèle ségrégué : cœur-coquille	136
3.4.2.4 Méthode privilégiée pour l'analyse des données expérimentales . .	138
3.5 La diffusion aux petits angles : morphologie et organisation bidimen- sionnelle des nanoparticules	139
3.5.1 Géométrie des mesures GISAXS	140
3.5.2 Incidence rasante et théorie DWBA	141

3.5.3	Fonction d'interférence $S(q)$: modèle du paracristal 1D	142
3.5.4	Facteur de forme des nanoparticules : $F_p(q)$	144
3.5.4.1	Modèle de la sphère tronquée	144
3.5.4.2	Effet de la taille des objets	144
3.5.4.3	Effet de la distribution en taille des objets	144
3.5.4.4	Configuration chimique : particules bimétalliques alliées et ségrégées	148
3.5.5	Procédure d'analyse des mesures GISAXS	153
3.6	Expériences de diffusion anormale des rayons X en rayonnement syn-	
	chrotron	155
3.6.1	Dispositif expérimental de la ligne de lumière SixS	155
3.6.1.1	Les principaux composants optiques	155
3.6.1.2	Diffractomètres et détecteurs	159
3.6.1.3	Mesure de l'intensité diffusée aux petits angles	160
3.6.1.4	Mesure de l'intensité diffusée aux grands angles	161
3.6.2	Mise en œuvre expérimentale de la diffusion anormale des rayons X	168
3.6.2.1	Conditions de mesures des différentes expériences (énergies et dé-	
	tecteurs).	168
3.6.2.2	Calibration du monochromateur	168
3.6.2.3	Choix des énergies au seuil du Co	169
3.6.2.4	Détermination de l'angle critique et choix de l'angle d'incidence .	171
3.6.3	Mesures A-GIWAXS : normalisation des données et méthode d'analyse . . .	172
3.6.3.1	Les différents phénomènes dépendant de l'énergie du rayonnement	
	incident	173
3.6.3.2	Méthode d'analyse : extraction des contributions des atomes anomaux	
	177	

Ce chapitre présente les concepts théoriques et les méthodologies d'analyse de la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante, effectuée en condition non-anomale ou anormale pour déterminer la structure, la morphologie, et la configuration chimique des nanoalliages supportés. La première partie expose les processus des interactions rayons X-matière et le phénomène de diffusion atomique non-résonante (ou non-anomale) et résonante (ou anormale). La deuxième et la troisième parties présentent l'intérêt de la géométrie d'incidence rasante pour l'étude de nanoparticules supportées et la méthode d'analyse de la diffusion non-anomale aux grands angles. Ensuite, dans la quatrième partie, l'intérêt et les avantages de la diffusion anormale aux grands angles, qui est une méthode sélective chimiquement et encore peu développée pour l'étude de l'état de mélange ou de ségrégation des nanoalliages, sont abordés. La cinquième partie porte sur la diffusion aux petits angles en incidence rasante. Enfin, dans la sixième partie, la mise en œuvre en rayonnement synchrotron des expériences de diffusion est présentée, de même que la procédure de traitement des données nécessaire à l'analyse quantitative des mesures de diffusion anormale.

Introduction

L'étude des nanoalliages supportés requiert des méthodes de caractérisation adaptées à la taille des objets (1 à 10nm) et aux faibles quantités de matière sondée (10^{15} à 10^{16} at.cm⁻²). A cette échelle ultime, les limites de résolution aussi bien instrumentales qu'intrinsèques à chaque technique, et l'intensité du signal d'intérêt par rapport au bruit expérimental, sont deux paramètres qui conditionnent le choix des méthodes utilisées [205]. De plus, les méthodes qui permettent d'obtenir des informations en temps réel au cours de l'élaboration des nanoparticules et de suivre leur évolution lors de traitements in-situ dans différentes conditions environnementales sont particulièrement privilégiées [206]. A ce titre, la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en incidence rasante effectuée en rayonnement synchrotron est particulièrement adaptée. Cette méthode d'analyse non destructive permet d'obtenir des informations moyennées à l'échelle des échantillons sur quelques 10^{10} particules [207], et d'étudier en temps réel les objets au cours de leur croissance et de traitements post-élaboration comme par exemple des traitements thermiques, chimiques, ou mécaniques.

L'appellation "diffusion" des rayons X est plus appropriée que la dénomination "diffraction" des rayons X dans le cas des nanoparticules. Le terme de diffraction fait communément référence à la diffusion des rayons X par des objets cristallins, ce qui n'est pas toujours le cas pour les nanoparticules qui peuvent présenter un désordre structural très important et des arrangements atomiques non-périodiques. Les rayons X sont situés dans une gamme d'énergie allant de 1 keV à 100 keV qui correspond à une plage de longueurs d'onde de 0.01nm à 10nm. Leur interaction avec la matière est donc sensible aux contrastes de densité électronique de dimension nanométrique, si bien que la diffusion des rayons X permet de sonder non seulement les distances interatomiques au sein des nanoalliages, mais aussi les distances interparticules et la morphologie de ces particules.

3.1 Interactions rayons X - atome : le phénomène de diffusion

3.1.1 Cas d'une charge élémentaire libre

Dans le cadre de la théorie de l'optique ondulatoire, les rayons X sont décrits comme des ondes électromagnétiques de faible longueur d'onde. Lorsqu'une particule élémentaire chargée, comme un électron, est soumise à un champ électromagnétique, elle rentre en vibration et produit un rayonnement électromagnétique induit, dit aussi diffusé, dans différentes directions de l'espace [192].

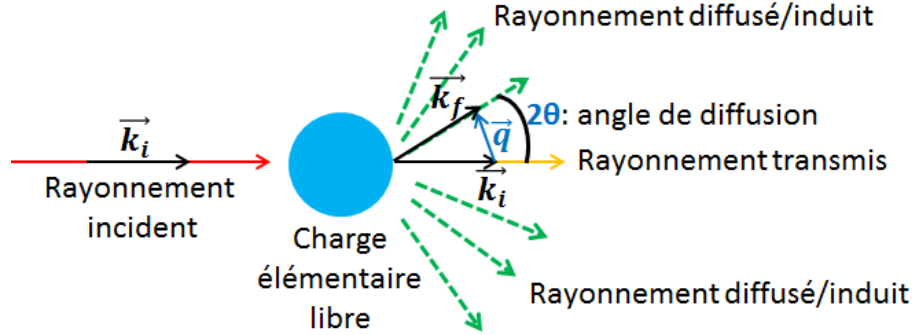


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique de vecteur d'onde incident \vec{k}_i avec une charge élémentaire libre. Une part du rayonnement est diffusée dans la direction \vec{k}_f selon un angle de diffusion 2θ . Le vecteur de diffusion \vec{q} ($= \vec{k}_f - \vec{k}_i$) est fonction de l'angle de diffusion 2θ tel que $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le rayonnement incident de vecteur d'onde \vec{k}_i est diffusé selon un vecteur d'onde \vec{k}_f qui forme un angle 2θ par rapport à la direction incidente ($2\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}$), et le vecteur de diffusion \vec{q} s'exprime : $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, soit $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ (Figure 3.1).

Le module de l'amplitude du rayonnement diffusée par un électron libre, noté $A_{e_{\text{libre}}}$, est aussi appelé le facteur (ou le pouvoir) de diffusion d'une charge libre noté $f_{e_{\text{libre}}}$. Dans le cadre de la mécanique classique, l'équation du mouvement de cet électron de charge élémentaire $e(<0)$, et de masse m , soumis à un rayonnement X incident de champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ est :

$$m\ddot{x}_{\text{libre}} = eE_0 e^{i\omega t}, \quad (3.1)$$

où x est le déplacement de l'électron qui oscille dans la direction du champ électrique incident, et ω est la pulsation du champ électrique .

Ainsi, en régime monochromatique tel que $x = f_{e_{\text{libre}}} e^{i\omega t}$, le pouvoir de diffusion $f_{e_{\text{libre}}}$ vaut :

$$f_{e_{\text{libre}}} = -\frac{eE_0}{m\omega^2} \quad (3.2)$$

3.1.2 L'électron lié à l'atome : origine de la diffusion résonante

Lors des expériences de diffusion des rayons X, l'interaction rayonnement-matière s'effectue avec le cortège électronique des différents atomes qui constituent les objets sondés. Les électrons sont donc confinés dans l'atome et ne peuvent plus être considérés comme libres. La liaison d'un électron au noyau atomique conduit à des phénomènes de résonances et de dissipations énergétiques qui provoquent des variations de l'intensité du rayonnement diffusé [208]. Ces variations sont particulièrement exploitées dans les expériences de diffusion résonante ou encore appelée "diffusion anormale".

Phénomène de résonance : modèle de l'électron élastiquement lié à l'atome

Le modèle physique simplifié de l'électron lié à l'atome, sous forme d'un système masse-ressort amorti, permet de mettre en évidence l'origine du phénomène de résonance du mouvement d'oscillation électronique avec l'énergie du rayonnement X incident, et ses conséquences sur les variations du pouvoir de diffusion d'un électron lié, par rapport au modèle de l'électron libre. Il s'agit de considérer que l'électron subit une force de rappel k qui le raccroche au noyau, et qu'il oscille à la même pulsation que le rayonnement X incident dans un environnement chargé électriquement qui est représenté par une force de frottement.

L'équation du mouvement de cet oscillateur forcé amorti est :

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - kx + eE_0e^{i\omega t}, \quad (3.3)$$

où k représente la constante de raideur du système masse-ressort, et γ le coefficient de frottement.

Cette équation peut être réécrite ainsi :

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2x = eE_0e^{i\omega t}, \quad (3.4)$$

tel que $\Gamma = \frac{\gamma}{m}$ est le facteur d'amortissement, et $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ est la fréquence propre (dite aussi de résonance) du système.

En régime monochromatique tel que $x = A_{e_{li\acute{e}}}e^{i\omega t}$ l'amplitude du mouvement d'oscillation est :

$$A_{e_{li\acute{e}}} = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3.5)$$

Par conséquent, l'amplitude associée au mouvement de vibration de l'électron lié est un nombre complexe, et le facteur de diffusion associé est défini comme le rapport de l'amplitude de diffusion de l'électron lié et de l'électron libre :

$$f_{e_{li\acute{e}}} = \frac{A_{e_{li\acute{e}}}}{A_{e_{libre}}}, \text{ tel que } A_{e_{libre}} = f_{e_{libre}} = -\frac{eE_0}{m\omega^2} \quad (3.6)$$

soit :

$$f_{e_{li\acute{e}}} = \frac{-\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3.7)$$

Dans le cadre de ce modèle, le facteur d'amortissement est négligeable devant la fréquence de résonance du système ($\Gamma \ll \omega_0$ [209]), l'expression de $f_{e_{li\acute{e}}}$ devient :

$$f_{e_{li\acute{e}}} = 1 + \frac{-\omega_0^2 - i\Gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \simeq 1 + \frac{-\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3.8)$$

Finalement, $f_{e_{li\acute{e}}} = 1 + f'_{e_{li\acute{e}}} + if''_{e_{li\acute{e}}}$ avec :

$$f'_{e_{li\acute{e}}} = \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (3.9)$$

$$f''_{e_{li\acute{e}}} = \frac{\omega_0^2\omega\Gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (3.10)$$

$f'_{e_{li\acute{e}}}$ et $f''_{e_{li\acute{e}}}$ représentent la partie réelle et la partie imaginaire du facteur de diffusion anormale, dite aussi résonante, qui est intrinsèque au confinement des électrons dans l'atome.

Le terme $f'_{e_{li\acute{e}}}$ représente la dissipation de l'énergie transférée à l'électron au cours de l'interaction inélastique rayons X-électron. Lorsque la pulsation du rayonnement est proche de la fréquence de résonance, le mouvement d'oscillation de l'électron est amplifié et provoque une augmentation de la force de frottement liée à l'état de confinement de l'électron au sein du nuage électronique. L'oscillation de l'électron accentue alors la dissipation de l'énergie électromagnétique qui se traduit par des variations brutales du terme $f'_{e_{li\acute{e}}}$ (Figure 3.2). A la résonance ($\omega = \omega_0$), l'énergie du rayonnement incident est égale à l'énergie de liaison de l'électron à l'atome ($E_{e_{li\acute{e}}} = \hbar\omega_0$). L'électron absorbe l'énergie du rayonnement incident avec une probabilité qui est fonction de la section efficace d'absorption, et il peut être éjecté du cortège électronique. Ce processus d'absorption est représenté par le terme $f''_{e_{li\acute{e}}}$ qui atteint brusquement son maximum à la fréquence de résonance (Figure 3.2).

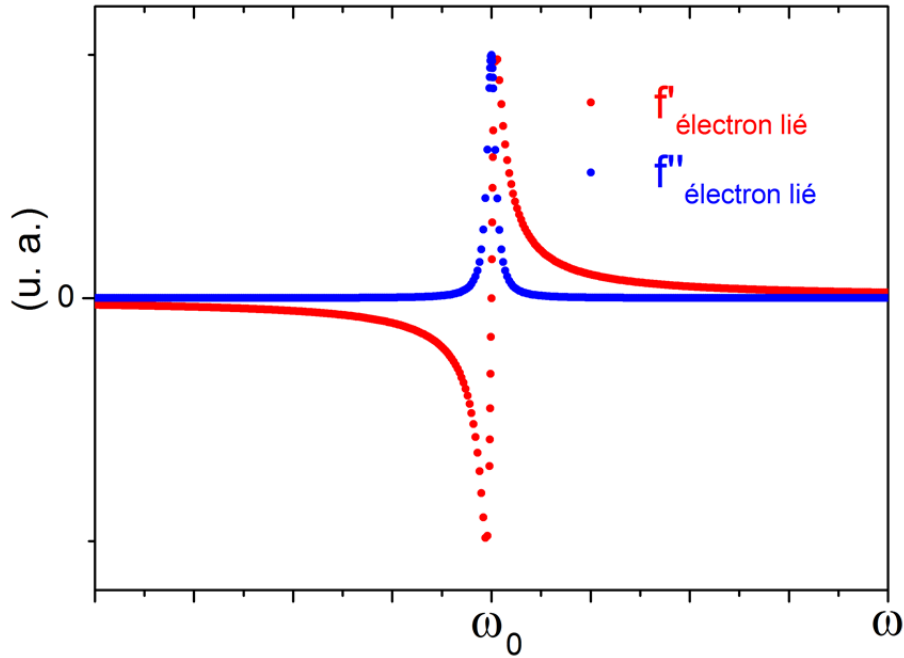


FIGURE 3.2 – Évolution qualitative des facteurs de la diffusion anormale $f'_{e_{li\acute{e}}}$ et $f''_{e_{li\acute{e}}}$ en fonction de la pulsation du rayonnement incident pour un électron lié à l'atome et d'énergie $E_{e_{li\acute{e}}} = \hbar\omega_0$.

Finalement, en variant l'énergie du rayonnement X incident, il est possible de changer significativement le pouvoir de diffusion de l'électron et de provoquer des variations de l'intensité du rayonnement diffusé. Étant donné que l'énergie de liaison des électrons est caractéristique de la nature chimique de l'atome, c'est ce phénomène de résonance électronique qui confère une sélectivité chimique aux mesures de diffusion des rayons X en condition anormale.

Néanmoins, comme il sera explicité plus loin, cette description de l'électron lié repose sur un traitement classique de l'électron qui n'est pas exacte. Seule une description quantique de l'interaction d'un électron lié avec une onde électromagnétique permet d'explicitier rigoureusement les termes f' et f'' [210]. De plus, la description classique ignore les dépendances des termes f' et f'' en \vec{k}_i et \vec{k}_f , c'est-à-dire en \vec{q} [150], qui peuvent être mesurables [211].

3.1.3 Absorption et fluorescence X

Avant de généraliser la définition du facteur de diffusion d'un unique électron lié à l'atome à la notion de facteur de diffusion à l'échelle atomique, il est nécessaire d'aborder la notion de seuils d'absorption X, et le processus de fluorescence X qui en résulte.

Seuils d'absorption X

Les atomes possèdent une multitude d'électrons qui sont répartis autour du noyau atomique sur des orbitales électroniques auxquelles sont associées des énergies de liaison électron-atome différentes. A chaque niveau électronique est alors attribuée une énergie d'absorption X, appelée seuil d'absorption X. Dans le cadre d'une représentation quantique de l'atome, les seuils d'absorption X sont désignés par une nomenclature spécifique [192]. L'ensemble des orbitales électroniques associées aux deux premières couches électroniques ($n=1,2$), et leurs seuils correspondants, sont présentés dans le tableau 3.1.

n	l	j	orbitales	nombre d'états	$E(n,l,j)$	seuil
1	0	1/2	1s	2	$(1s_{1/2})^2$	K
2	0	1/2	2s	2	$(2s_{1/2})^2$	L_1
2	1	1/2	2p	2	$(2p_{1/2})^2$	L_2
2	1	3/2	2p	4	$(2p_{3/2})^4$	L_3

Tableau 3.1 – L'état d'un électron est caractérisé par le nombre quantique principal n , son moment cinétique orbital l ($<n$), son spin s ($\pm\frac{1}{2}$), et le moment cinétique total j ($=l+s \neq -\frac{1}{2}$ [192]). Un niveau énergétique $E(n,l,j)$ en spectroscopie X est défini par les trois nombres quantiques n, l, j . Par exemple, les seuils $L_{1,2,3}$ correspondent aux énergies de liaison des huit électrons de cœur du niveau électronique $n=2$. Le seuil L_1 (resp. L_2, L_3) permet d'arracher des électrons de l'orbitale 2s (resp. 2p, 2p) et de moment cinétique total $\frac{1}{2}$ (resp. $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$).

élément	Z	E_K (eV)	E_{L_1} (eV)	E_{L_2} (eV)	E_{L_3} (eV)
Co	27	7709	925	793	778
Ni	28	8331	1009	870	852
Ag	47	25516	3806	3524	3351
Pt	78	78395	13881	13271	11563
Au	79	80725	14355	13734	11920

Tableau 3.2 – Valeurs tabulées des seuils d'absorption X des couches électroniques K et L de différents éléments chimiques [212].

Lorsque qu'un atome est soumis à un rayonnement X incident d'énergie égale ou supérieure à un seuil d'absorption, l'énergie du rayonnement peut être absorbée par les électrons des orbitales électroniques associées à ce seuil. Ce processus d'interactions rayons X-matière est appelé l'effet photoélectrique. Dans la gamme des rayons X, l'effet photoélectrique permet d'éjecter les électrons des couches électroniques de cœur. En outre, les seuils d'absorption X sont fonction de la nature de l'atome. Plus l'élément est lourd, plus l'énergie d'un niveau de cœur est élevée (Tableau 3.2). Néanmoins, selon la source de rayons X considérée, et les équipements d'optique expérimentaux, les seuils d'absorption ne sont parfois pas tous accessibles. Par exemple, la diffusion anormale des

métaux de transitions (Co, Fe, Ni) est généralement réalisée à leur seuil K , tandis que la diffusion anormale des métaux nobles (Pd, Ag, Pt, Au) est plutôt effectuée à leur seuil L_3 , puisque l'énergie du seuil K est située dans une gamme de rayons X de très haute énergie dans ces cas.

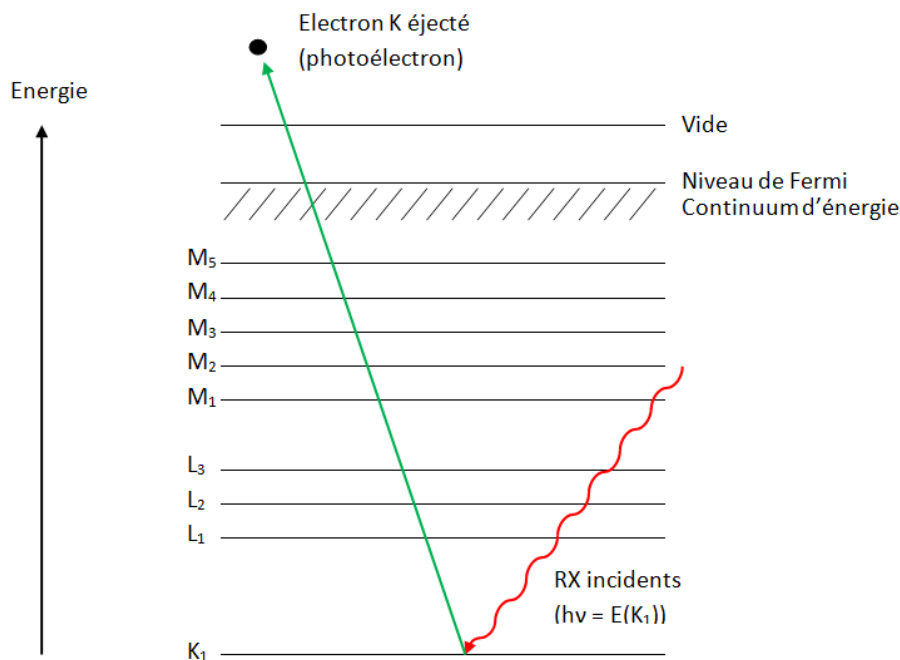


FIGURE 3.3 – Représentations schématiques des seuils d'absorption X en échelle d'énergie, et du processus d'éjection d'un électron du niveau K par effet photoélectrique, suite à l'absorption d'un photon incident d'énergie égale au seuil d'absorption K .

Fluorescence X et émission Auger

Le phénomène d'absorption peut provoquer l'émission d'un rayonnement secondaire incohérent et isotrope appelé la fluorescence X [192]. Dans ce cas, lorsqu'un électron de cœur quitte le cortège électronique suite au processus d'absorption, il est favorable énergétiquement pour l'atome qu'un électron d'un niveau supérieur se désexcite vers le niveau de cœur inoccupé. La désexcitation de l'électron peut s'effectuer selon un processus radiatif. Un photon qui possède une énergie équivalente à la transition électronique est alors émis, et génère un rayonnement de fluorescence X isotrope dont l'intensité est non négligeable par rapport au rayonnement diffusé [213].

Le phénomène d'absorption peut aussi entraîner l'émission d'un autre électron initialement attaché à l'atome lorsque l'excès d'énergie de l'atome est transmis à cet électron. Ce processus de désexcitation atomique est l'émission Auger.

Expérimentalement, le phénomène d'absorption est déjà observable pour des énergies situées à quelques dizaines d'électrons volts en dessous d'un seuil d'absorption, si bien qu'un fond d'intensité constant de fluorescence X s'ajoute aux mesures de diffusion anormale et complexifie l'analyse des données [213].

3.1.4 Le facteur de diffusion atomique

A l'échelle de l'atome, les rayons X interagissent avec l'ensemble des électrons du cortège électronique, si bien que l'amplitude totale diffusée (A_{atome}), aussi appelée "pouvoir" ou "facteur" de diffusion atomique noté f , est la somme des amplitudes diffusées par chaque électron lié à l'atome ($f_{\text{éle}}$) qui interfèrent entre elles en fonction de leur phase [192]. Le facteur de diffusion atomique f s'écrit [209] :

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (3.11)$$

où

- f_0 est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'atome, c'est donc le facteur de forme du pouvoir de diffusion atomique :

$$f_0(q) = \int_{V(r)_{\text{atome}}} \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{q}\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (3.12)$$

- f' et f'' sont la partie réelle et la partie imaginaire du facteur de diffusion anormale à l'échelle de l'atome.

3.1.4.1 Le facteur de forme f_0

Le terme f_0 ignore l'existence des liaisons électroniques à l'atome et ses conséquences sur l'intensité diffusée. Pour de petits angles de diffusion, f_0 est de l'ordre du nombre d'électrons, puis il décroît avec l'angle de diffusion (Figure 3.4 (a)). L'évolution du facteur de forme f_0 de chaque élément a été mesurée puis tabulée [214], et peut être calculée à partir du développement suivant :

$$f_0\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right) + c \quad (3.13)$$

où a_i , b_i , et c sont des constantes propres à chaque élément [215].

Le facteur de forme est fonction de la nature chimique des atomes, si bien que plus un élément est lourd et plus il diffuse le rayonnement X incident. La figure 3.4 (a) représente l'évolution du facteur de forme du Co et de l'Ag.

Lors d'expérience de diffusion sur des nanoparticules bimétalliques dont les deux éléments présentent un contraste élevé en numéro atomique Z , comme le système AgCo ($\Delta Z=20$), le signal du métal le plus léger est parfois noyé dans celui du plus lourd, ce qui rend difficile la détermination de l'état de mélange ou de ségrégation des métaux. La figure 3.4 (b) représente le ratio des facteurs de forme au carré de l'Ag et du Co. Etant donné que l'intensité diffusée est proportionnelle au module de l'amplitude diffusée [208], le rapport des facteurs de diffusion atomique élevés au carré renseigne alors sur le poids de la contribution d'un atome au signal de diffusion en fonction de sa nature chimique. Pour le système AgCo, le poids d'un atome d'Ag est au moins 3 fois supérieur à celui du Co.

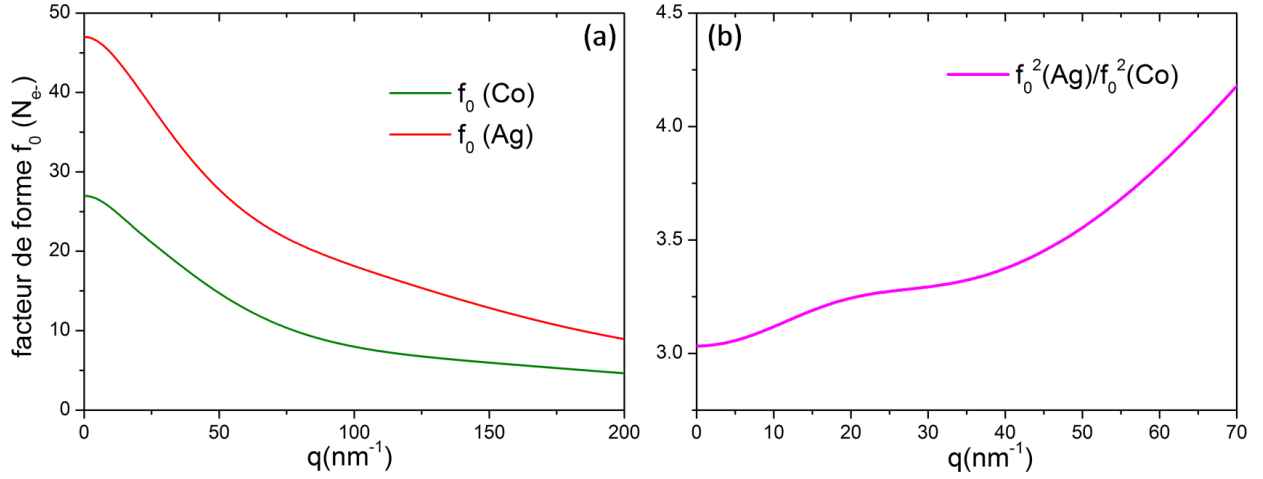


FIGURE 3.4 – (a) Evolution du facteur de forme du Co et de l'Ag en fonction de q ($= 4\pi \sin(\theta)/\lambda$). Les variations du facteur de forme sont exprimées en nombre d'électrons (N_e). (b) Evolution du ratio du facteur de forme de l'Ag au carré sur le facteur de forme du Co au carré.

3.1.4.2 Les facteurs de diffusion anormale f' et f''

Les termes f' et f'' sont la partie réelle et la partie imaginaire du facteur de diffusion anormale. Ils représentent respectivement les processus de dissipation et d'absorption de l'énergie électromagnétique liés aux interactions rayons X-matière. Ils dépendent de l'angle de diffusion. Cependant, si la longueur d'onde des photons est très grande devant l'étendue spatiale de l'état qu'occupe un électron dans l'atome, cette dépendance est négligée [216]. C'est par exemple le cas si les énergies des photons sont proches des seuils d'absorption des électrons de cœur des atomes lourds, comme les seuils K ou L des métaux. Seules les variations des termes f' et f'' en fonction de l'énergie des rayons X incidents est alors considérée [217].

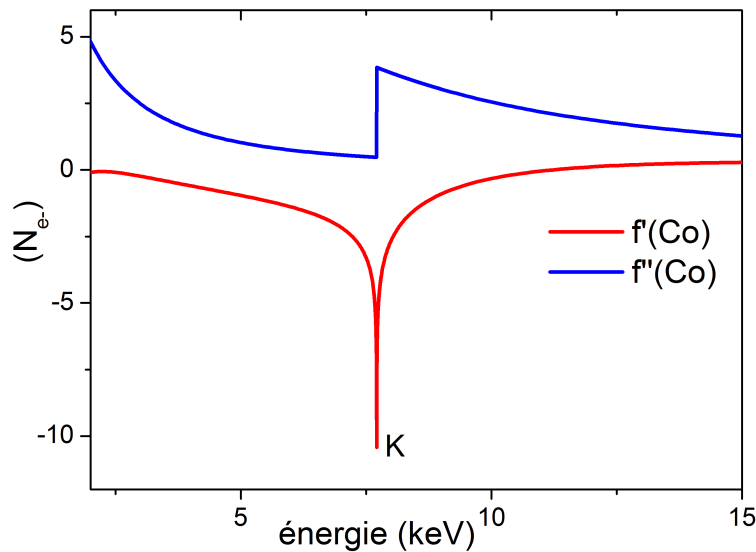


FIGURE 3.5 – Evolution des facteurs f' et f'' de diffusion anormale du Co en fonction de l'énergie autour du seuil K .

Les valeurs de f' et f'' en fonction de l'énergie sont tabulées pour les différents éléments chimiques grâce à un calcul quantique à partir des fonctions d'ondes des états électroniques. Par exemple, la figure 3.5 représente l'évolution de ces facteurs au seuil K du Co [218].

Loin d'un seuil d'absorption X , la section efficace des interactions inélastiques est négligeable devant celle des interactions élastiques et varie peu avec l'énergie du rayonnement incident. Par conséquent, les valeurs des termes f' et f'' sont faibles et ne présentent pas de variations significatives avec l'énergie. Néanmoins, la forte décroissance de f_0 avec l'angle de diffusion est telle que même pour la diffusion non anormale les termes f' et f'' ont un poids significatif aux grands angles [213].

Près d'un seuil d'absorption, la section efficace d'absorption augmente et les phénomènes de résonance électronique s'accroissent. Les facteurs de diffusion anormale présentent des variations importantes avec l'énergie du rayonnement incident, qui entraînent des variations de l'amplitude du rayonnement diffusé.

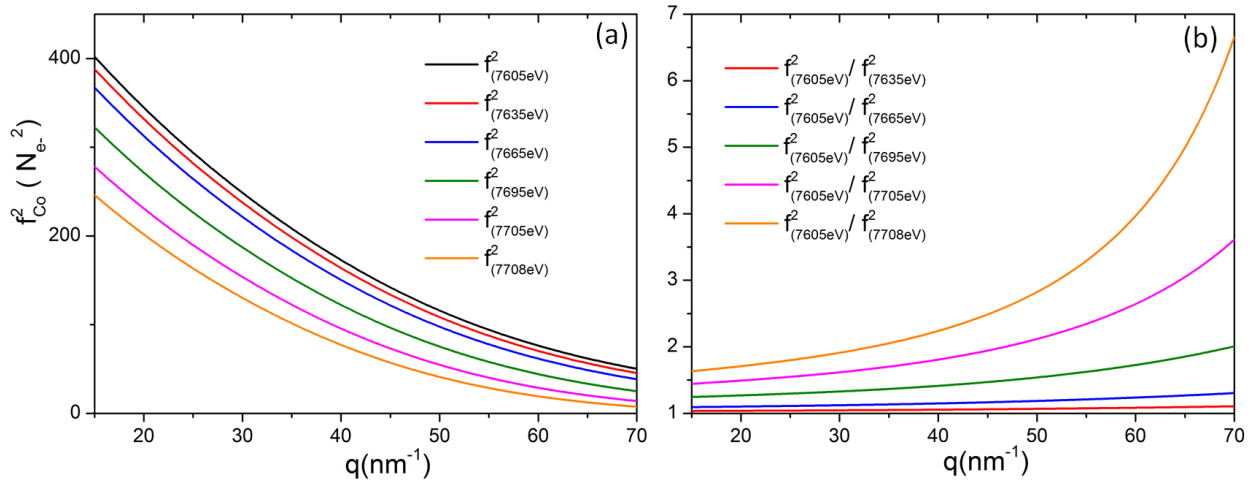


FIGURE 3.6 – (a) Evolution du module au carré du facteur de diffusion total du Co à six énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) en fonction de q ($= 4\pi \sin(\theta)/\lambda$). (b) Evolution du ratio du module au carré du facteur de diffusion à 7605 eV sur celui aux cinq autres énergies en fonction de q .

Détermination de f' et f''

Les termes f' et f'' interviennent dans l'expression de l'indice de réfraction optique $n(E)$ auquel sont associés les mécanismes de dispersion de la lumière par les matériaux massifs en fonction de l'énergie (E) du rayonnement :

$$n(E) = 1 - \delta(E) - i\beta(E) \quad (3.14)$$

tel que [208] :

$$\delta(E) = \frac{(\hbar c)^2 2\pi N r_e \rho}{E^2} \frac{\sum_i n_i (Z_i + f'_i)}{\sum_i n_i A_i} \quad (3.15)$$

$$\beta(E) = \frac{(\hbar c)^2 \pi \rho}{E^2} \sum_i n_i f''_i \quad (3.16)$$

où $h(= 2\pi\hbar)$ est la constante de Planck, c la célérité de la lumière, N le nombre d'Avogadro, r_e le rayon de l'électron, ρ la densité volumique du matériau, E l'énergie, n_i la fraction atomique de chaque espèce i composant le matériau, Z_i le numéro atomique d'un atome de nature i , et A_i la masse molaire d'un élément chimique i .

En outre, le facteur de dispersion β est directement proportionnel au coefficient d'absorption ($\mu(E)$) du matériau :

$$\beta(E) = \frac{\hbar c}{2E} \mu(E) \implies \mu(E) = \frac{\hbar c 2\pi\rho}{E} \sum_i n_i f_i'' \quad (3.17)$$

Par conséquent, la partie imaginaire du facteur de diffusion anormale f'' est directement proportionnelle à $E\mu(E)$ si bien qu'il peut être déterminé expérimentalement à partir de la mesure de l'absorption de l'échantillon. Diverses méthodes existent telles que par exemple la mesure de la variation de l'absorbance, du rayonnement de fluorescence, ou encore du courant d'électrons libérés en fonction de l'énergie du rayonnement incident [213],[219],[19].

L'évolution du terme f' avec l'énergie du rayonnement incident peut alors être déterminé à partir du terme f'' grâce à la relation de Kramers-Kronig qui est la suivante [213] :

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' f''(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (3.18)$$

Sensibilité de f' et f'' à l'environnement de l'atome

Les travaux fondés sur l'absorption X des matériaux ont montré que l'évolution des facteurs f' et f'' est particulièrement sensible à l'environnement chimique [220],[221], mais aussi à l'environnement géométrique [222] et à la taille des objets [223]. En raison de cette sensibilité, les difficultés inhérentes à l'étude des mesures d'absorption X se répercutent en partie sur l'analyse quantitative des mesures de diffusion anormale.

Par conséquent, les valeurs théoriques tabulées qui sont obtenues dans le cadre d'un atome isolé [224] constituent une première base de travail pour l'exploitation de la diffusion anormale, mais de nombreux travaux suggèrent qu'il est préférable d'évaluer expérimentalement l'évolution des facteurs f' et f'' sur les échantillons étudiés afin de prendre en compte l'influence de l'environnement [213],[219],[19].

3.2 La diffusion des rayons X par une assemblée d'objets supportés

3.2.1 Amplitude diffusée, intensité diffusée et dimensions des objets diffusants

Lorsqu'un rayonnement incident rencontre une assemblée d'objets diffusants de petite taille, dénommés aussi "centres diffuseurs", la section efficace des interactions rayons X-matière est suffisamment faible pour que les processus d'interférence entre le rayonnement diffusé et le rayonnement incident, ainsi que les phénomènes de diffusions multiples, soient négligeables. Par conséquent, l'essentiel du formalisme théorique présenté est développé dans le cadre de l'approximation cinématique, également appelée approximation de Born [209], [225]¹.

La diffusion par une nanoparticule

Une nanoparticule est constituée d'une assemblée d'atomes. L'amplitude totale diffusée (A_p) par une nanoparticule soumise à un rayonnement X, est donc la somme des amplitudes diffusées par chacun des atomes qui la compose. En outre, l'essentiel de la diffusion induite par ces atomes étant cohérente, elle s'accompagne de phénomènes d'interférences considérables entre les différents rayonnements diffusés qui dépendent de la différence de marche (δ) entre les ondes. Cette dernière est décrite par un terme de déphasage (ϕ). L'amplitude totale diffusée A_p résultant peut être définie comme le facteur de diffusion de la nanoparticule (F_p), et s'écrit :

$$F_p = A_p = \sum_{j=1}^n f_j e^{-i\phi_j}, \quad (3.19)$$

où n représente le nombre d'atomes total constituant la particule, et f_j et ϕ_j correspondent respectivement au facteur de diffusion atomique et à la phase de l'onde diffusée pour un atome de nature chimique j .

Par définition, l'intensité du rayonnement diffusé est égale au module au carré de l'amplitude. L'intensité totale diffusée par la nanoparticule (I_p) est donc :

$$I_p = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j f_k^* e^{-i(\phi_j - \phi_k)} \quad (3.20)$$

La diffusion par une assemblée de nanoparticules

Dans la cadre des expériences de diffusion, le faisceau de rayon X illumine une grande proportion des échantillons si bien qu'une multitude de particules interagissent avec le rayonnement incident. L'amplitude totale diffusée selon un angle 2θ par l'ensemble des nanoparticules est la somme des amplitudes de l'onde diffusée par chaque particule "p" avec un déphasage ϕ_p dans la direction \vec{k}_f (Figure 3.7). L'amplitude (A_{totale}) et l'intensité (I_{totale}) diffusées par N particules soumises à un rayonnement X supposé spatialement uniforme dans le cadre de la théorie cinématique s'expriment alors :

$$A_{\text{totale}} = \sum_{p=1}^N A_p e^{-i\phi_p} \quad \text{et} \quad I_{\text{totale}} = \sum_{p=1}^N \sum_{m=1}^N A_p A_m^* e^{-i(\phi_p - \phi_m)} \quad (3.21)$$

1. Dans le cas d'expériences de diffusion des rayons X réalisées en condition d'incidence rasante et d'émergence rasante, l'approximation cinématique n'est pas satisfaisante aux petits angles en raison de l'intensité non négligeable du rayonnement issue de la réflexion spéculaire par le substrat. Une théorie plus complète dénommée "Distorted Wave Born Approximation" (DWBA) est alors utilisée (cf. section 3.5)

L'intensité diffusée à un angle 2θ par les nanoparticules dépend du déphasage entre les ondes diffusées qui peuvent alors interférer plus ou moins constructivement [226]. Soit un rayonnement incident de vecteur d'onde \vec{k}_i (Figure 3.7), la différence de marche δ entre deux rayons diffusés dans la direction \vec{k}_f par deux objets séparés d'une distance \vec{r}_{pm} , tels que $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ et $2\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}$, est :

$$\delta = PH - MH' = \|\vec{r}_{pm}\| \cos(\alpha) - \|\vec{r}_{pm}\| \cos(\alpha') = \frac{\lambda_0}{2\pi} (\vec{r}_{pm} \cdot \vec{k}_f - \vec{r}_{pm} \cdot \vec{k}_i) \quad (3.22)$$

soit,

$$\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi} (\vec{q} \cdot \vec{r}_{pm}), \quad (3.23)$$

D'après l'expression du déphasage entre les deux ondes $\Delta\phi (= \phi_j - \phi_k = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta)$, l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$I_{\text{totale}}(\vec{q}) = \sum_{p=1}^N \sum_{m=1}^N A_p(\vec{q}) A_m^*(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{pm})} \quad (3.24)$$

Finalement, les vecteurs de diffusion, pour lesquels sont observées des interférences constructives qui se traduisent par des maximums d'intensité, sont directement fonction de la différence de marche entre les ondes et par conséquent de la distance entre les objets diffusants [208], [227].

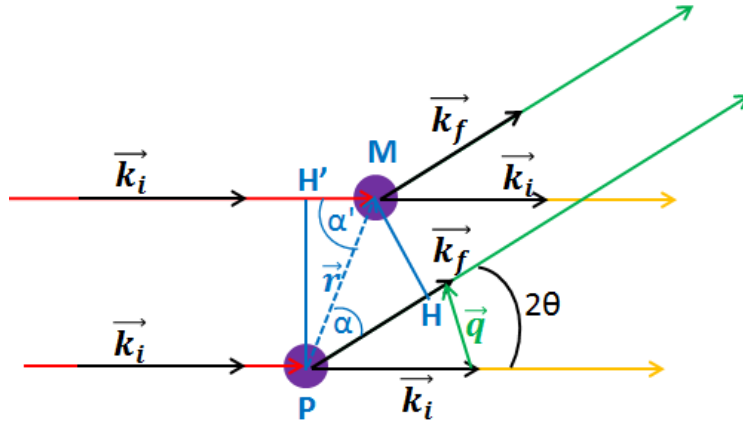


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique de vecteur d'onde incident \vec{k}_i avec plusieurs objets diffusants. Une part du rayonnement est diffusée dans la direction \vec{k}_f selon un angle de diffusion 2θ auquel est associé le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ et de norme $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta)$.

Echelles des objets diffusants et des distances sondées

Le vecteur de diffusion appartient à l'espace des fréquences spatiales de sorte que $0 \leq \vec{q} \cdot \vec{r}_{jk} \leq 2\pi$. Le module du vecteur de diffusion est donc inversement proportionnel à la distance entre les objets diffusants. L'intensité diffusée à des angles correspondants à des vecteurs de diffusion q élevés est alors caractéristique des plus petites distances diffusantes, tandis que l'intensité

diffusée à des vecteurs de diffusion faibles est caractéristique des plus grandes distances. En outre, dans la gamme des rayons X considérée, la taille des objets diffractants varie de l'angström à la centaine de nanomètres, et correspond donc à des dimensions de l'ordre de l'atome à celle de la nanoparticule. Par conséquent, lors des expériences de diffusion des rayons X, l'intensité collectée aux grands angles permet d'accéder aux distances interatomiques et de déterminer l'arrangement spatial des atomes dans les nanoparticules, alors que l'intensité collectée aux petits angles permet de déterminer les distances entre les nanoparticules et leur morphologie.

3.2.2 L'incidence rasante

La diffusion des rayons X sur des nanoparticules supportées requiert une configuration géométrique particulière afin d'exalter le signal des nanoparticules par rapport à celui du support, et rendre les mesures exploitables.

Intérêt de l'incidence rasante

L'intensité diffusée par les échantillons étudiés est composée des contributions du substrat de $C\backslash SiO_2\backslash Si$ et des nanoparticules bimétalliques. Afin d'accéder à la diffusion des objets en surface, la diffusion des rayons X doit être collectée en réflexion. En outre, la profondeur de pénétration des rayons X dans les matériaux peut s'étendre sur plusieurs centaines de micromètres [228], si bien que l'intensité réfléchie peut contenir des contributions importantes du substrat. Par conséquent, le signal de diffusion des nanoparticules dispersées sur la surface, qui représentent des quantités de matière très faibles, est bien souvent noyé dans la contribution du substrat. Il est alors essentiel de minimiser la contribution de ce dernier en travaillant en condition d'incidence rasante.

Effets de l'incidence sur les coefficients de réflexion (R) et transmission (T)

Lorsque les rayons X incidents d'énergie E arrivent sur la surface d'un échantillon d'indice de réfraction $n(E) (=1 - \delta(E) - i\beta(E))$, équation 3.14) avec un angle d'incidence α_i , une part du rayonnement est transmis selon un angle de réfraction α_t , et l'autre réfléchi. A l'échelle macroscopique, dans le cadre de l'optique en régime spéculaire, le rayonnement réfléchi géométriquement donne lieu à un rayon réfléchi et non diffusé selon un angle $\alpha_r = \alpha_i$ (réflexion spéculaire). Les équations de Fresnel permettent d'établir les coefficient de transmission $T(\alpha_i, E)$ et de réflexion $R(\alpha_i, E)$ qui représentent la proportion du rayonnement réfracté et réfléchi en fonction de l'angle d'incidence [208] :

$$R(\alpha_i, E) = \frac{I_R}{I_0} = \frac{(\alpha_i - a(\alpha_i, E))^2 + b(\alpha_i, E)}{(\alpha_i + a(\alpha_i, E))^2 + b(\alpha_i, E)} \quad (3.25)$$

$$T(\alpha_i, E) = \frac{I_T}{I_0} = \frac{4\alpha_i^2}{(\alpha_i + a(\alpha_i, E))^2 + b(\alpha_i, E)} \quad (3.26)$$

où a et b sont fonction des termes $\delta(E)$ et $\beta(E)$ de l'indice de réfraction du milieu tels que [208] :

$$a(\alpha_i, E) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta(E))^2 + 4\beta(E)^2} + \alpha_i^2 - 2\delta(E) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.27)$$

$$b(\alpha_i, E) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta(E))^2 + 4\beta(E)^2} - \alpha_i^2 + 2\delta(E) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

La figure 3.8 (a) représente l'évolution des coefficients R et T de la silice en fonction de l'angle d'incidence.

Comme la partie réelle de l'indice de réfraction est inférieure à 1 dans la gamme des rayons X, l'angle du rayonnement transmis par rapport à la normale à la surface est supérieur à l'angle d'incidence, si bien qu'il existe un angle d'incidence limite en dessous duquel la transmission n'est plus possible, et le régime de réflexion totale est atteint. Le rayon transmis est confiné sous la forme d'une onde évanescente de surface de forte intensité qui se traduit par une surintensité brutale du coefficient de transmission (Figure 3.8 (a)). D'après l'expression de T et des coefficients a et b , ce maximum est obtenu pour angle d'incidence $\alpha_i = \sqrt{2\delta}$. Cet angle est appelé l'angle critique et est noté α_c . Pour $\alpha_i < \alpha_c$, l'intensité du rayonnement transmis tend vers zéro et la réflexion est totale, si bien que la pénétration des rayons X dans le matériau devient très faible (Figure 3.8 (b)).

En géométrie d'incidence rasante, l'angle d'incidence est de l'ordre de l'angle critique, ce qui permet de minimiser le signal de diffusion du substrat, et d'exalter celui des nanoparticules [207].

Effets de l'énergie du rayonnement incident sur R et T

Dans les conditions d'incidence rasante, les coefficients de transmission et de réflexion sont particulièrement sensibles aux variations d'énergie du rayonnement incident. Par conséquent, lors des expériences de diffusion anormale, l'intensité diffusée par le substrat évolue avec l'énergie (cf. 3.6.3.1). Ces variations d'intensité, en lien avec les variations d'absorption ($R = f(\beta)$, et $\beta \propto \mu \propto f''$), s'ajoutent à celles de la diffusion anormale et complexifient la normalisation des mesures.

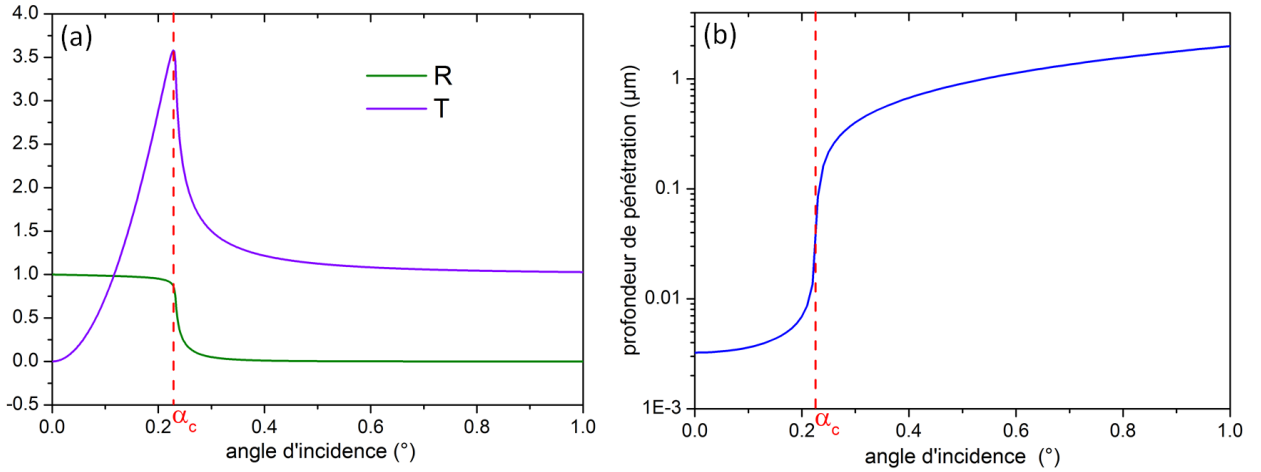


FIGURE 3.8 – (a) Evolution des coefficients de réflexion R et de transmission T de la silice en fonction de l'angle d'incidence d'un rayonnement X à une énergie de 7705 eV. (b) Profondeur de pénétration des rayons X dans la silice en fonction de l'angle d'incidence d'un rayonnement X à une énergie de 7705 eV.

3.3 La diffusion aux grands angles : organisation structurale des nanoparticules

3.3.1 Diffusion par des nanoparticules d'orientations aléatoires

L'expression de l'intensité diffusée aux grands angles par une nanoparticule qui est définie dans la section 3.2.1 est la somme de l'intensité diffusée par les n atomes qui la compose multipliée par un terme de phase :

$$I(\vec{q}) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(q) f_k^*(q) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk})} \quad (3.29)$$

Dans les cas d'une nanoparticule, le confinement des atomes entraîne des effets de contraintes qui induisent une distribution des distances interatomiques et parfois une organisation structurale non périodique, si bien que chaque atome occupe une position spécifique. La répartition des atomes dans la nanoparticule ne peut donc pas être simplement décrite comme la répétition par translation d'un motif élémentaire. La théorie de la diffraction des rayons X par un monocristal parfait supposé infini n'est alors pas adaptée. Néanmoins, de façon similaire à la diffraction d'une poudre polycristalline constituée d'un ensemble de petits cristaux d'orientations aléatoires [226], la diffusion par une assemblée de nanoparticules orientées aléatoirement a lieu dans toutes les directions de l'espace, sous la forme d'anneaux de diffusion qui sont issus d'un cône de diffusion global (figure 3.9). Par conséquent, l'intensité diffusée selon un angle 2θ correspond à la moyenne des intensités diffusées dans toutes les directions \vec{k}_f de l'espace respectant la condition $(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2\theta$. Il s'agit alors de calculer la moyenne cette somme [209].

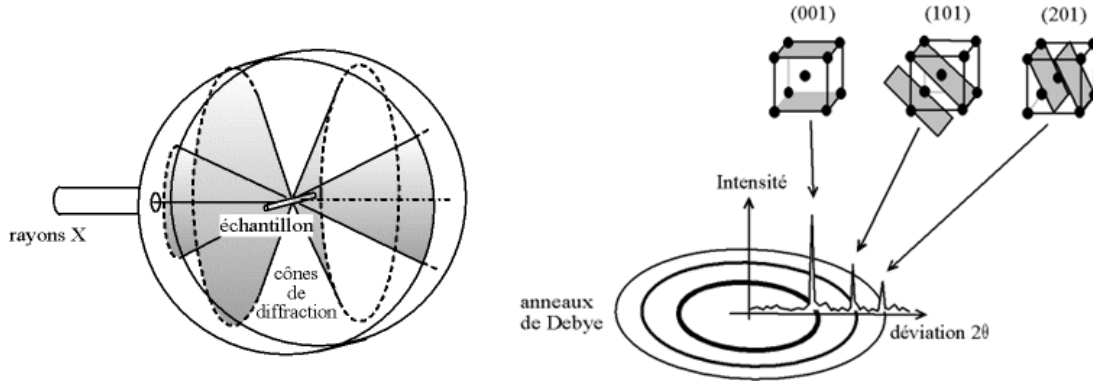


FIGURE 3.9 – Représentations schématiques de la diffusion des rayons X aux grands angles d'une poudre polycristalline [229].

Comme l'intensité est une grandeur réelle, l'exponentielle complexe de l'expression 3.29 se réduit à sa partie réelle. L'intensité diffusée peut alors s'écrire :

$$I(\vec{q}) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(q) f_k^*(q) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \quad (3.30)$$

L'intensité diffusée moyenne $\langle I(q) \rangle$ est :

$$\langle I(q) \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(q) f_k^*(q) \langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle \quad (3.31)$$

et la valeur moyenne du cosinus $\langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle$ sur toutes les directions de l'espace est :

$$\langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \cos(qr_{jk} \cos(\alpha)) \sin(\alpha) \cos(\phi) d\phi d\alpha$$

i.e. :

$$\langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle = \frac{1}{2} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \cos(qr_{jk} \cos(\alpha)) \sin(\alpha) d\alpha$$

en effectuant le changement de variable $u = qr_{jk} \cos(\alpha)$:

$$\langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle = \frac{1}{2} \int_{u=-qr_{jk}}^{u=qr_{jk}} \frac{\cos(u)}{qr_{jk}} du$$

soit :

$$\langle \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle = \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}}$$

L'expression de l'intensité diffusée correspond alors à la formule de Debye [227] :

$$\langle I(q) \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(q) f_k^*(q) \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}} \quad (3.32)$$

Il est possible de calculer le facteur de structure total $S(q)$ qui représente l'ensemble des corrélations des paires atomiques présentes dans la particule [207] :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{n \langle f^2 \rangle} \sum_{j=1}^n \sum_{k \neq j}^n f_j(q) f_k^*(q) \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}} \quad (3.33)$$

où n est le nombre d'atomes total, et f^2 représente le facteur de diffusion moyen.

La transformée de Fourier du facteur de structure total $S(q)$ permet alors d'obtenir la fonction de corrélation de paires atomiques dans l'espace réel, dénommée aussi fonction de distribution radiale et notée $G(r)$, telle que :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (3.34)$$

Elle représente la probabilité moyenne de trouver des atomes voisins à une distance r dans un volume $V (= 4/3 \pi r^3)$ autour d'un atome donné. Par conséquent, la position des pics de corrélation renseigne sur les distances interatomiques dans la nanoparticule, et l'intensité des pics qui est pondérée par la nature des atomes permet de connaître le nombre de voisins présents à la distance r [217].

Mesures expérimentales

Selon les conditions de polarisation du rayonnement X, la géométrie d'incidence, la géométrie de détection, et le type de détecteur, l'intensité collectée à un angle 2θ n'est pas égale à l'intensité donnée par la formule de Debye. Des termes correctifs sont nécessaires et sont détaillés dans la section 3.6 qui est consacrée à la mise en œuvre expérimentale de la diffusion des rayons X en rayonnement synchrotron.

3.3.2 Méthode d'analyse des spectres de diffusion des rayons X non-anomale aux grands angles.

3.3.2.1 Spécificités de la diffusion par des nanoparticules

L'analyse des spectres de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) des nanoparticules est complexe. Alors que la diffraction d'une poudre polycristalline consiste à étudier la structure des grains qui la compose en exploitant la position et l'intensité des différents pics de Bragg qui sont fins et bien définis, les spectres de diffusion des nanoparticules présentent des pics très larges qui résultent d'une combinaison de différents facteurs tels que² :

- La **structure géométrique** des objets qui est définie par l'arrangement structural des paires atomiques dans les particules [230].
- La **taille nanométrique** des objets. La longueur d'onde du rayonnement X implique un phénomène de diffusion à l'échelle de la particule elle-même qui est convoluée avec l'information structurale résultant de la diffusion à l'échelle atomique [231].
- La **distribution des distances interatomiques** dans les particules en raison du confinement des atomes qui induit un gradient de pression et des distorsions des distances atomes-atomes [26].
- L'**état de mélange ou de ségrégation des métaux** dans le cas de système multimétalliques comme les nanoalliages [207].

De plus, pour des échantillons de nanoparticules, d'autres facteurs influencent le signal de diffusion comme :

- La **distribution en taille** des objets
- La **diversité des géométries structurales** qui peut être corrélée à la distribution en taille.

Les effets de ces différents facteurs sur l'intensité diffusée peuvent être similaires, et ils compliquent l'extraction des informations structurales des nanoparticules, mais aussi la détermination de la configuration chimique dans le cas de l'étude de nanoalliages. Afin d'analyser les mesures expérimentales, il est alors nécessaire de les comparer à des spectres de diffusion théoriques qui sont calculés à partir de modèles de particules de différentes tailles, structures, et configurations chimiques dans le cas de nanoparticules bimétalliques.

3.3.2.2 Simulations de la diffusion des rayons X aux grands angles de nanoparticules

Différents types de modèles de nanoparticules sont utilisés pour calculer les spectres de diffusion. Certains modèles, dits rigides, sont obtenus par construction géométrique à partir des positions occupées par les atomes pour l'octaèdre tronqué (TOh) de Wulff, les décaèdres (Dh) de Ino ou Marks, et l'icosaèdre (Ih) de Mackay (cf. chapitre 1). D'autres modèles, dits relaxés, sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie totale d'une nanoparticule construite à partir d'un potentiel interatomique [30], [232]. Ces modèles fondés sur des considérations énergétiques permettent de prendre en compte les forces qui existent entre les différentes paires d'atomes en fonction de la nature des éléments chimiques, puis de déterminer l'arrangement spatial des atomes confinés dans la nanoparticule. Les modèles relaxés sont plus réalistes et permettent par exemple d'évaluer le rôle de la température ou de la présence de défauts (lacunes, impuretés) sur la configuration d'équilibre du système [232], [233], [13].

2. Les effets sur le signal de diffusion de ces différents facteurs seront explicités et illustrés dans la suite de ce chapitre.

Les spectres de diffusion des modèles sont simulés à l'aide du programme CXDSS (Cluster X-Ray Diffraction Simulation Software) qui permet de calculer l'ensemble des corrélations des paires atomiques existantes dans la particule afin de déterminer la fonction de distribution radiale (equation 3.34), puis de reconstruire le spectre de diffusion associé dans l'espace réciproque par le biais de la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale, dont les différentes contributions sont pondérées par les facteurs de diffusion atomiques à l'énergie considérée [20], [230].

Effets de la structure géométrique et systèmes relaxés

Le spectre de diffusion aux grands angles des nanoparticules renseigne sur l'arrangement spatial des atomes. Les pics de diffusion résultent des interférences constructives entre les rayonnements diffusés par 2 atomes ou plus, ils reflètent donc la cohérence des paires atomiques dans les particules. Dans le cadre de ce travail, par abus de langage, la notion de paires atomiques désigne les liaisons atomiques entre premiers voisins. La figure 3.10 représente les simulations des spectres de diffusion obtenus pour des modèles rigides de particules monométalliques de différentes géométries structurales et de tailles comparables (~ 2 nm). Ces spectres démontrent que chaque géométrie structurale présente un profil de diffusion aux grands angles qui lui est propre, et qui est caractéristique de l'organisation spatiale des atomes. Le premier pic de diffusion intense renseigne sur la distance moyenne entre premiers voisins dans la particule. La position et l'intensité des pics de diffusion d'ordre supérieur sont caractéristiques de l'état d'ordre (dit aussi de cohérence) ou de désordre des paires atomiques à plus grandes distances.

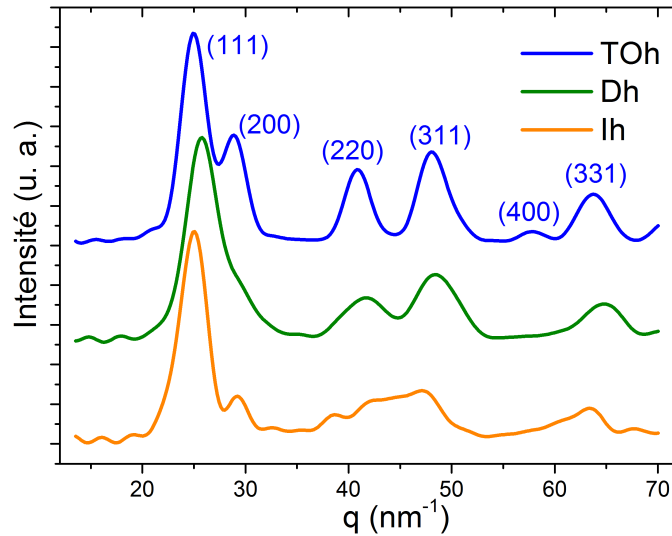


FIGURE 3.10 – Spectres GIWAXS simulés à partir de modèles rigides de particules monométalliques d'Ag de 2 nm et de géométries icosaoédrique (Ih), décaoédrique (Dh), et octaoédrique tronquée (TOh).

Pour une géométrie périodique de structure fcc (TOh), le spectre GIWAXS présente des pics de diffusion dont les positions et les intensités sont semblables à celle des réflexions de Bragg d'une poudre polycristalline. En revanche, les géométries non périodiques Ih et Dh présentent des pics secondaires de diffusion plus larges et de plus faible intensité que la géométrie cristalline TOh, en raison de leurs symétries particulières (cf. partie 1.2.1.2) qui induisent des contraintes de compression et de dilatation dans les particules. Ces distorsions et également la présence de macles de construction impliquent une distribution des distances interatomiques, et donc une faible cohérence

des paires atomiques à grandes distances comme en témoigne les profils WAXS. La perte de cohérence est surtout liée à la perte de la symétrie de translation par rapport à un ordre cristallin. Les conséquences les plus marquantes sur les spectres des particules 1h et Dh sont l'atténuation et le déplacement de la raie de diffusion associée à la réflexion (200) du modèle TOh caractéristique de l'ordre cristallin de la structure fcc (Figure 3.10).

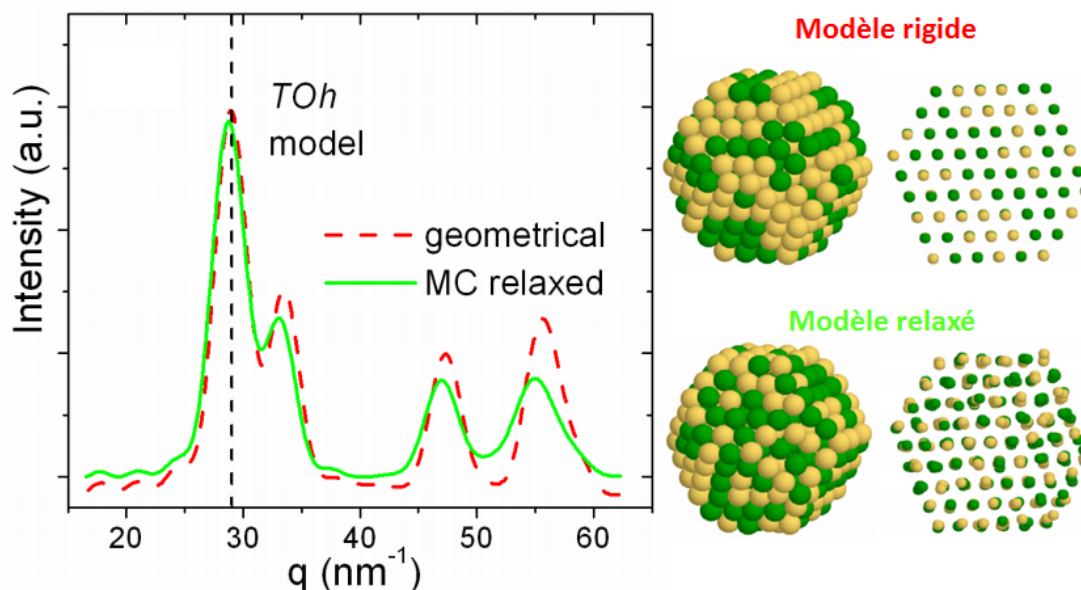


FIGURE 3.11 – Simulation des spectres GIWAXS d'un modèle rigide cristallin (en rouge) et d'un modèle relaxé (en vert) d'une nanoparticule de CoPt de 405 atomes (~ 2 nm) et de géométrie octaédrique tronquée. Les atomes de Co (resp. de Pt) sont représentés par les sphères jaunes (resp. vertes) [15], [20].

Par ailleurs, la figure 3.11 permet de comparer les spectres WAXS simulés à partir d'un modèle de particule rigide et d'un modèle de particule relaxée pour une structure octaédrique tronquée de 405 atomes [15]. Une structure relaxée autorise le déplacement des atomes autour de la position initiale d'un modèle rigide afin de réduire l'énergie totale du système. En particulier, les structures relaxées présentent régulièrement des déformations et des distorsions des distances interatomiques [232]. Dans le cas des systèmes bimétalliques, la relaxation des distances peut entraîner une relaxation de la chimie et des échanges atomiques. La distribution des distances dans un modèle relaxé induit un élargissement et une légère variation de la position des pics de diffusion, ainsi que des modifications des rapports d'intensité entre les différents pics. Ce type de modèle s'approche davantage du signal GIWAXS des nanoparticules élaborées expérimentalement lorsque ces dernières présentent une distribution de distances atomiques importante (désordre structural, effet thermique...)

Effets de la taille et de la distribution en taille

L'intensité totale diffusée et la largeur des pics de diffusion évoluent significativement en fonction de la taille pour des nanoparticules inférieures à la dizaine de nanomètres (Figure 3.12 et 3.13). Pour une structure géométrique équivalente, la chute de l'intensité diffusée avec la diminution de la taille des objets résulte d'une plus faible quantité de paires atomiques participant à la diffusion dans les particules, et l'élargissement des pics de diffusion provient de la taille limitée des domaines

cristallins (Figure 3.12).

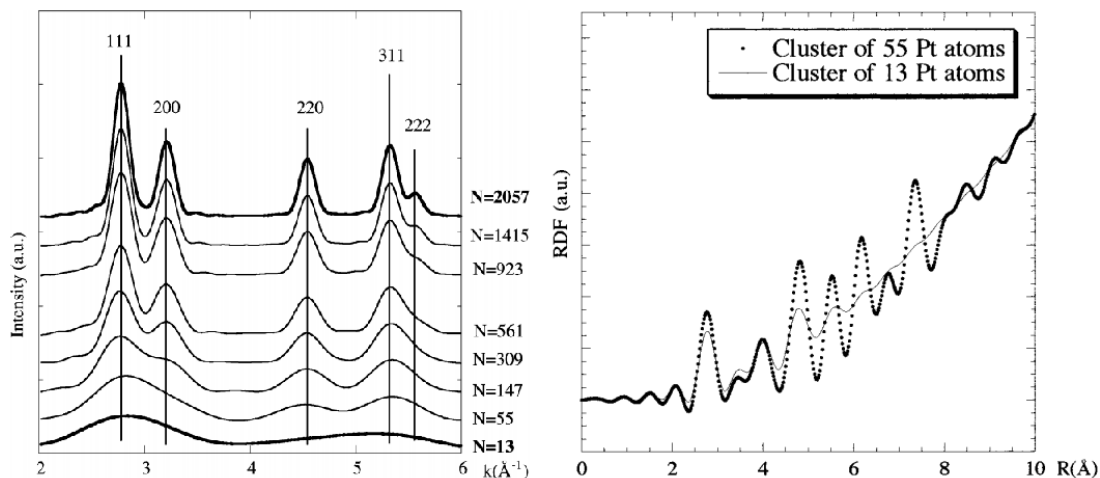


FIGURE 3.12 – (a) Simulation des spectres GIWAXS à 8 keV de nanoparticules de Pt fcc en fonction du nombre d'atomes, et (b) la fonction de distribution radiale correspondante pour les modèles de 13 et 55 atomes [217].

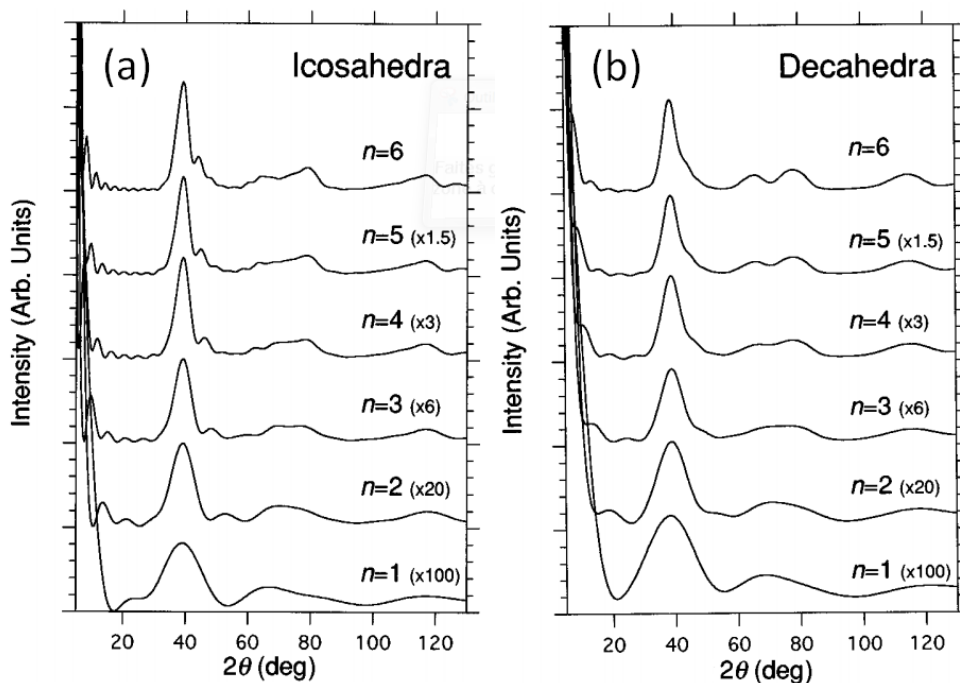


FIGURE 3.13 – (a) Simulation des spectres GIWAXS à 8 keV de nanoparticules d'Au constituées de n couches pour des géométries (a) icosaédriques et (b) décaédriques. Chaque spectre est normalisé par rapport à l'échelle du spectre associé à une particule composée de 6 couches [231].

Pour des tailles de particule inférieures à 2 nm, l'élargissement des pics lié à l'effet de taille affecte la résolution des pics de diffusion et la forme globale du spectre. Même pour des particules cristallines, les effets de confinement accentuent la contraction, ou la dilation, des distances inter-

atomiques ce qui conduit à des décalages de la position des pics. Les signatures du signal GIWAXS des différentes géométries structurales sont alors plus difficilement différenciables. Expérimentalement, cet effet de taille est couplé à la distribution en taille des nanoparticules, ce qui complexifie davantage l'analyse structurale des objets.

Analyse des mesures expérimentales à l'aide des simulations.

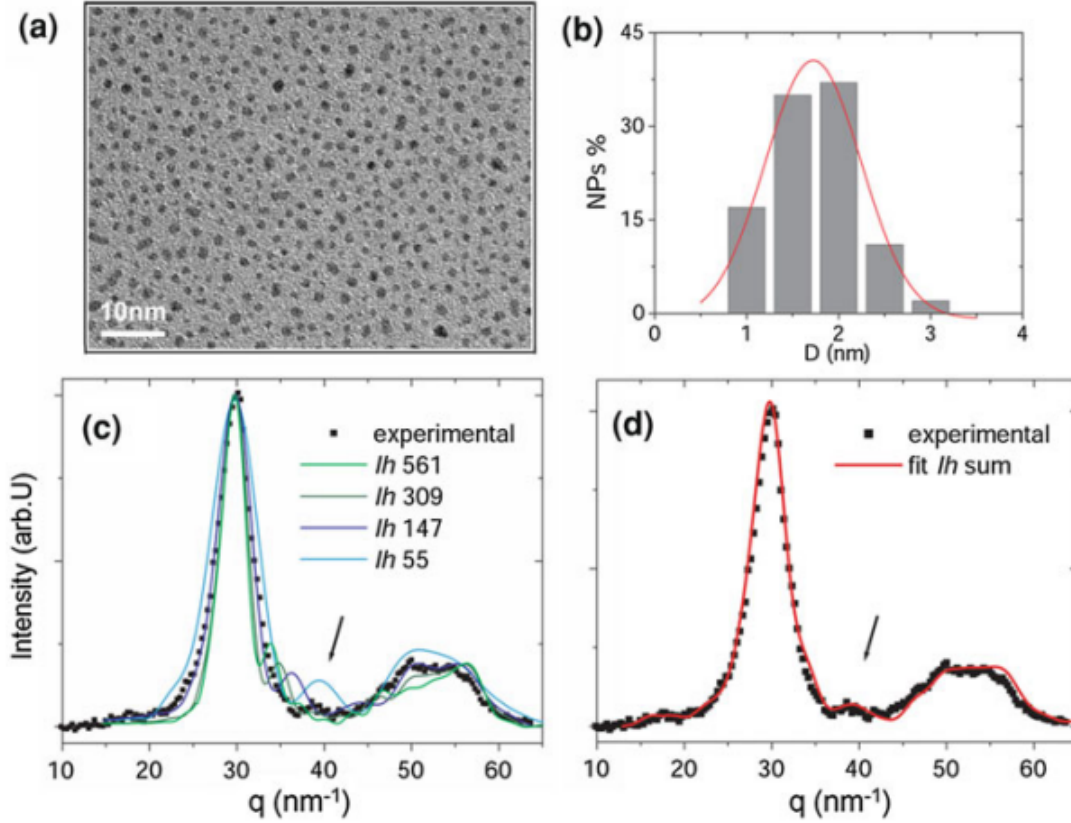


FIGURE 3.14 – (a) Image TEM, et (b) l'histogramme de taille associé pour des nanoparticules de CoPt de configuration chimique alliée. (d) Meilleure simulation (en rouge) du spectre GIWAXS expérimental (en noir) obtenue à partir d'une combinaison linéaire des simulations associées à des modèles de particules Ih de différentes tailles (~ 1 à 2.5 nm). (c) Simulation des spectres WAXS des modèles de particules Ih de différentes tailles qui sont utilisés pour la simulation (en rouge) de la figure (d) [207].

Expérimentalement, la population des nanoparticules étudiées présente une distribution en taille qui peut être accompagnée d'une variété de géométries structurales. Les différents effets de taille, de structure, de distribution de taille et des distances interatomiques sont conjugués et complexifient l'analyse structurale des objets. Afin de considérer l'ensemble de ces paramètres, il est alors nécessaire de confronter les mesures expérimentales à des spectres simulés dont l'intensité totale résulte d'une combinaison linéaire des simulations GIWAXS obtenues pour différentes structures et différentes tailles de particules [207] :

$$I(q) = \sum_i \sum_n x_i w_{i,n} I_{i,n}(q) \quad (3.35)$$

où :

x_i : représente la proportion de structure de type i (Ih, Dh, TOh,...),

$w_{i,n}$: est la proportion de particules de structure i qui possèdent une taille n,

$I_{i,n}(q)$: est l'intensité diffusée par une particule de structure i et de taille n.

L'estimation des tailles et des structures de particules les plus probables dans l'échantillon peuvent être déterminées à partir de l'analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles, et par des méthodes complémentaires comme la microscopie électronique en transmission qui renseigne localement sur la morphologie et l'arrangement atomique des objets. Ces informations permettent de restreindre et d'orienter l'ensemble des modèles à tester pour obtenir un accord entre la simulation des spectres WAXS et les résultats expérimentaux (Figure 3.14).

Détermination de la position des pics de diffusion des spectres expérimentaux.

Afin d'analyser les évolutions des positions et des largeurs à mi-hauteur des pics de diffusion aux grands angles lors de la croissance des nanoparticules et de leur recuit thermique, les spectres expérimentaux sont décomposés en plusieurs contributions grâce à des courbes lorentziennes (cf. chapitre 4). Les courbes lorentziennes présentent une base plus large et des contributions plus fortes près des bornes de la distribution que les courbes de type gaussiennes pour une même largeur à mi-hauteur, si bien qu'elles décrivent mieux l'effet de la dispersion en taille des particules sur la forme des pics de diffusion des spectres GIWAXS des échantillons étudiés [26].

Effet de la configuration chimique : cas des nanoparticules bimétalliques

La diffusion des rayons X aux grands angles des nanoalliages dépend également de l'état de mélange ou de ségrégation des métaux [207]. Les mesures GIWAXS contiennent alors non seulement des informations sur la structure géométrique des nanoparticules bimétalliques, mais aussi sur la répartition spatiale des atomes en fonction de leur nature chimique.

Dans le cas des nanoparticules bimétalliques (A_xB_{1-x}), l'expression de l'intensité diffusée aux grands angles est donnée par la formule Debye :

$$I(q) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(q) f_k^*(q) \frac{\sin(q r_{jk})}{q r_{jk}} \quad (3.36)$$

Cette somme sur les "n" atomes constituant la nanoparticule peut alors être écrite comme une somme sur les différents types d'atomes (A, B) selon l'expression suivante :

$$I(q) = \sum_{m=A,B} \sum_{n=A,B} f_m(q) f_n^*(q) S_{mn}(q) \quad (3.37)$$

soit,

$$I(q) = |f_A(q)|^2 S_{AA}(q) + |f_B(q)|^2 S_{BB}(q) + (f_A(q) f_B^*(q) + f_B(q) f_A^*(q)) S_{AB}(q) \quad (3.38)$$

où les termes $S_{mn}(q)$ représentent les facteurs de structure "partiels" (PSF) par rapport au facteur de structure total $S(q)$ (équation 3.33). Ils sont indépendants de la nature des éléments du

nanoalliage AB, et renseignent sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux [217], [219], [234]. En particulier :

1. Si la configuration chimique correspond à un mélange homogène des métaux dans la nanoparticule alors : $S_{AA} \propto S_{BB}$. Ces deux termes ne diffèrent que d'un facteur de proportionnalité lié à la composition des particules.
2. Si la configuration chimique est localement ou entièrement ségrégée : $S_{AA} \neq S_{BB}$

Par exemple, le spectre de diffusion aux grands angles et les facteurs de structure partiels simulés à partir d'un modèle relaxé de particules cœur-coquille (Co-Ag) sont représentés sur la figure 3.15. Les facteurs de structure partiels de l'Ag (S_{AgAg}) et du Co (S_{CoCo}), qui constituent respectivement la coquille et le cœur de la particule, sont différents. En particulier, la position du maximum du facteur S_{CoCo} (resp. S_{AgAg}) est localisée à une position caractéristique de la distance interatomique moyenne du Co (resp. de l'Ag). De plus, le profil du facteur S_{CoCo} démontre que l'ordre à grande distance des paires Co-Co qui forment un domaine est meilleur que celui des paires Ag-Ag qui forment une monocouche en surface.

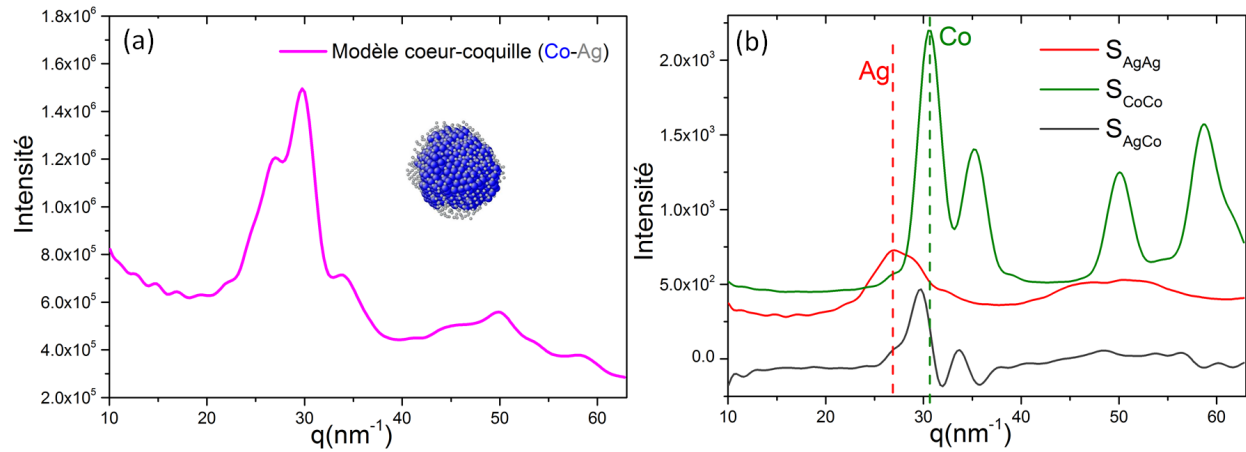


FIGURE 3.15 – (a) Simulation de l'intensité diffusée aux grands angles à 7605eV pour un modèle de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Ag}_{455}\text{-Co}_{834}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh et recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche, et (b) les facteurs de structure partiels associés. Ce modèle de nanoparticule AgCo est obtenu à partir des simulations numériques Monte Carlo présentées dans la partie 2.3 .

La comparaison des profils WAXS d'un modèle de particules cœur-coquille (Co-Ag) et d'un modèle de particules Janus (Figure 3.16), indique que pour des quantités d'Ag et de Co comparables, l'intensité et la forme des pics de diffusion uniquement associés à des contributions des paires Ag-Ag (flèches roses et bleues) sont fonction de la configuration chimique des particules. Pour les nanoparticules Janus, les atomes d'Ag sont regroupés et forment un domaine tri-dimensionnel. Le nombre de liaisons Ag-Ag est donc plus grand que dans le cas d'une coquille, si bien que l'intensité diffusée est plus forte, les pics de diffusion sont plus fins, et des contributions des paires Ag-Ag à de plus grandes valeurs de q existent, et sont caractéristiques d'un ordre à plus grande distance. Le signal WAXS des nanoparticules bimétalliques contient donc des informations essentielles sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux.

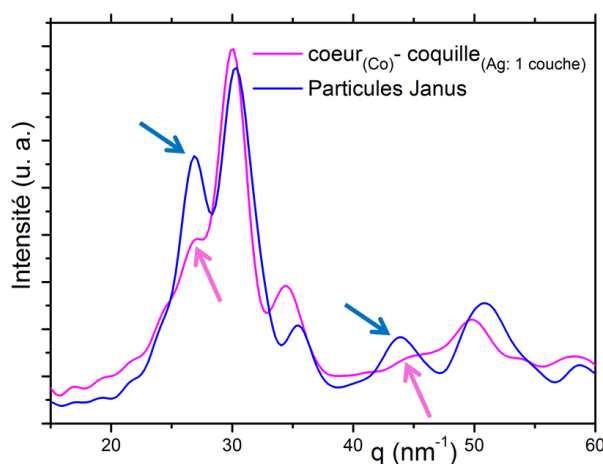


FIGURE 3.16 – (a) Simulations de l'intensité diffusée aux grands angles pour des modèles rigides de nanoparticules $\text{Ag}_{259}\text{Co}_{830}$ de 1089 atomes (3 nm) de configuration chimique Janus (en bleu) et de configuration cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille d'une monocouche (en rose).

Détermination de la configuration chimique : les difficultés inhérentes à l'étude des nanoalliages

Dans le cas d'une diffraction de poudre, le signal WAXS est constitué de pics de diffusion intenses et fins. Pour un système massif allié, la loi de Vegard est plus fiable, et pour certains systèmes ségrégués il est possible de distinguer les différentes contributions propres à chaque métal. En revanche, pour les nanoalliages, la largeur des pics de diffusion, à laquelle s'ajoute un éventuel contraste élevé entre les facteurs de diffusion atomique des métaux considérés, complexifient l'étude de la configuration chimique des objets. Selon la nature des métaux, la composition, la taille, la distribution en taille, et les géométries structurales des nanoparticules, il peut être difficile de discriminer le signal de diffusion d'une configuration chimique mélangée de celui d'une configuration ségréguée [207].

Cas du système AgCo :

L'étude du nanoalliage AgCo par diffusion des rayons X présente deux difficultés majeures :

- un trop fort contraste de leur facteur de diffusion atomique qui induit une faible sensibilité du signal GIWAXS aux contributions des atomes de Co.
- la quasi-coïncidence en position d'un grand nombre de leur pics de diffusion malgré une différence élevée des distances interatomiques des paires Ag-Ag et Co-Co.

Afin d'évaluer le poids de la contribution des atomes d'Ag et de Co à l'intensité diffusée, la figure 3.17 présente la variation du module au carré du facteur de diffusion atomique des deux métaux en fonction du vecteur de diffusion et les positions des pics des réflexions de Bragg des matériaux massifs de structure fcc. L'évolution des facteurs de diffusion démontre qu'à quantité de matière équivalente les contributions associées à l'Ag sont au moins six fois plus élevées que celles du Co. La figure 3.18 permet d'évaluer l'impact d'une telle différence des facteurs de diffusion sur l'intensité diffusée par chaque métal grâce à la comparaison des spectres simulés à partir de modèles de nanoparticules monométalliques d'Ag et de Co pour des structures octaédriques tronquées ($\sim 1.5\text{nm}$) et icosaédriques ($\sim 2\text{nm}$). L'intensité diffusée par un nombre de paires Ag-Ag égal au nombre de

paires Co-Co est bien supérieure. En outre, la contribution de plus forte intensité du Co ($\sim 30.7 \text{ nm}^{-1}$) coïncide en position avec une contribution des paires Ag-Ag. Ces différents paramètres soulignent la difficulté de l'identification des contributions des deux métaux au signal de diffusion, et de la détermination de leur état de mélange ou de ségrégation dans le nanoalliage AgCo.

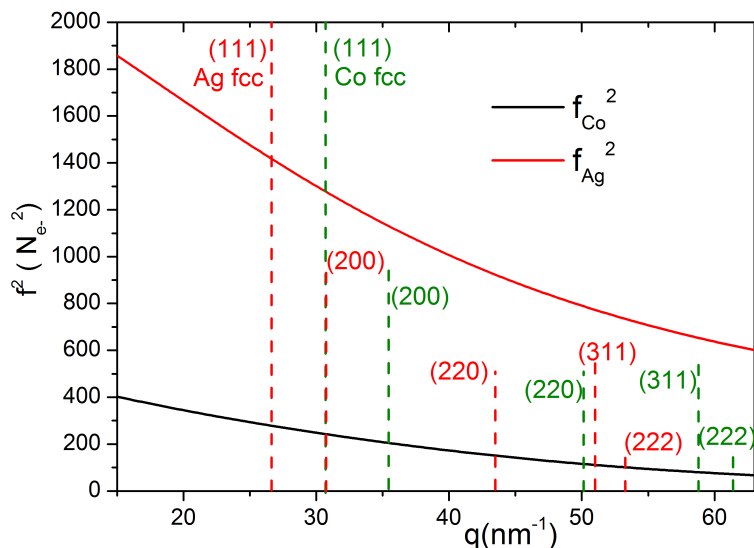


FIGURE 3.17 – Evolution des facteurs de diffusion atomique au carré de l'Ag (en rouge) et du Co (en noir) à 7605 eV en fonction du vecteur de diffusion. Les variations de f^2 sont exprimées en nombre d'électrons (N_e) au carré. Les positions des réflexions de Bragg de l'Ag (resp. du Co) massif fcc sont représentées par les lignes verticales en pointillés rouges (resp. verts). La hauteur de ces lignes verticales est normalisée par rapport à l'intensité de la réflexion (111) dans le cas d'une diffraction de poudre constituée de grains polycristallins d'orientation aléatoire.

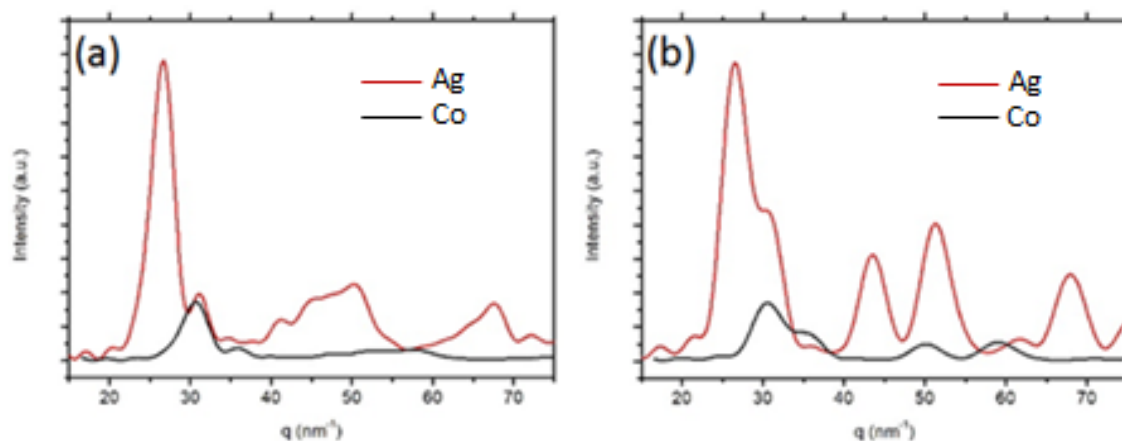


FIGURE 3.18 – Simulations des spectres de diffusion aux grands angles de nanoparticules monométalliques d'Ag (en rouge) et de Co (en noir) obtenus pour un modèle (a) d'icosaèdres de 309 atomes et (b) d'octaèdres tronqués de 201 atomes.

Conclusion :

Les mesures de diffusion des rayons aux grands angles en condition non anomale fournissent des informations sur la structure globale des nanoparticules et permettent d'accéder au facteur de structure total $S(q)$. Néanmoins, elles ne permettent pas d'extraire les facteurs de structure partiels ($S_{mn}(q)$), si bien qu'il est difficile d'identifier les contributions propres à chaque métal dans le but de déterminer la configuration chimique des nanoparticules. En outre, si à certaines tailles et compositions les simulations des spectres GIWAXS associées à différentes configurations chimiques présentent des différences notables, ce n'est pas toujours le cas. Lorsque les signaux simulés sont proches, il est alors difficile de discriminer les spectres expérimentaux qui pourraient être associés à ces différentes configurations chimiques à cause de la distribution des distances interatomiques dans les particules et de la dispersion en taille des objets.

Par conséquent, les méthodes d'analyse structurales avec une sélectivité chimique comme la diffusion anomale des rayons X permettent d'obtenir davantage d'informations sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux afin d'étudier la configuration chimique des nanoalliages.

3.4 La diffusion anormale aux grands angles

3.4.1 Principe, intérêts, et difficultés d'analyse.

La diffusion des rayons X est dite anormale lorsque l'énergie du rayonnement X incident est proche d'un seuil d'absorption X d'un élément chimique de l'échantillon étudié. Cet élément chimique est couramment appelé l'élément "anormal" ou "résonant". Dans ces conditions, la résonance de certains électrons du cortège électronique d'un atome anormal induit des variations de son pouvoir de diffusion ($f(q, E) = f_0(q) + f'(E) + f''(E)$, cf. section 3.1.4), et par conséquent de l'intensité du rayonnement diffusé. Etant donné que les énergies des seuils d'absorption sont propres à la nature chimique des atomes, la diffusion anormale des rayons X est une méthode d'analyse structurale qui apporte une sélectivité chimique aux mesures de diffusion.

Expérimentalement, la diffusion anormale est particulièrement adaptée aux matériaux métalliques puisque les seuils d'absorption X (seuil K ou seuils L) de la majorité des métaux de transition et des métaux nobles sont accessibles grâce aux sources de rayonnement synchrotron (Figure 3.19). En outre, même pour des éléments chimiques présentant un faible contraste de numéro atomique, les énergies des seuils d'absorption des éléments sont suffisamment distincts pour que la diffusion anormale garantisse une sélectivité chimique, et permette d'étudier des matériaux comme des alliages ternaires du type CoCuNi [235], et des films nanostructurés de Ni-Co [236]. Par exemple, la figure 3.20 représente les variations de la partie réelle du facteur de diffusion atomique ($f_0 + f'$) du Co ($Z=27$) et du Ni ($Z=28$) qui sont deux éléments voisins dans la classification périodiques des éléments. L'écart en énergie des seuils K des deux éléments est de l'ordre de 500 eV, si bien que les variations résiduelles du facteur de diffusion atomique du Ni au seuil du Co sont faibles devant celles du Co, et réciproquement.

H																	He						
Li	Be	Inaccessible en AWAXS										B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	Seuil K										Seuils L						Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn												

FIGURE 3.19 – Classification périodique des éléments. Les cases grisées correspondent aux éléments dont les seuils d'absorption ne sont pas accessibles sur les lignes de lumière de rayons X de 5 keV à 30. Les cases orange (resp. violette) indiquent que le seuil K (resp. les seuils L) de l'élément sont accessibles.

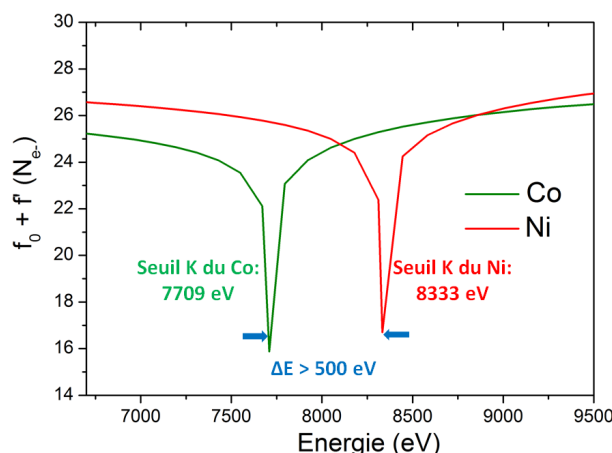


FIGURE 3.20 – Evolution de la partie réelle du facteur de diffusion atomique ($f_0 + f'$) du Co (en vert) et du Ni (en rouge) en fonction de l'énergie autour du seuil d'absorption K de chaque métal [214].

Dans la littérature, la diffusion anormale est majoritairement employée pour s'affranchir, ou dissocier, les contributions de différents éléments au signal de diffusion. Elle sert par exemple à :

- Supprimer le signal de diffusion de l'environnement de l'échantillon pour des objets dispersés dans une solution, enterrés dans des matrices, ou supportés [234], [237], [238].
- Déterminer le terme de phase associé au facteur de structure afin d'accéder à la configuration absolue de molécules complexes [239], [240] .
- Déterminer les facteurs de structure partiels afin d'accéder à l'état de mélange ou de ségrégations des éléments de matériaux cristallins ou amorphes comme les alliages massifs [219], les couches minces multimétalliques [241], ou les nanoalliages [242].

Néanmoins, l'extraction d'informations quantitatives des mesures GIWAXS est difficile car de nombreux effets liés aux variations de l'énergie du rayonnement incident, autres que l'effet anormal, complexifient l'analyse des mesures, en particulier lorsque les quantités de matière sondées sont faibles, et que les objets sont de dimensions nanométriques car les pics de diffusion sont larges et de faibles intensités [234], [219], [213] (cf. section 3.3.2).

La section suivante permet de démontrer les potentialités de la diffusion anormale des rayons X aux grands angles (AWAXS) pour la détermination de l'état de mélange ou de ségrégation des métaux dans les nanoparticules bimétalliques. Les difficultés d'analyse des mesures expérimentales et les moyens mis en œuvre pour les limiter sont abordés dans la section 3.6.3 (page 172).

3.4.2 Détermination de la configuration chimique

La détermination de l'état de mélange ou de ségrégation des métaux à partir des mesures de diffusion anormale aux grands angles repose sur deux types de méthode. La première méthode est héritée de l'analyse des mesures de diffraction anormale à plusieurs longueurs d'onde principalement utilisée pour déterminer la structure absolue de protéines et de macromolécules grâce à l'accès au terme de phase des facteurs de structure [150]. Elle permet de dissocier les contribution des atomes résonants, dits aussi "anomaux", de celles des atomes "non-anomaux", afin d'accéder à la répartition chimique des atomes dans les objets. La seconde méthode est héritée de l'étude par

diffraction anormale des alliages massifs cristallins ou amorphes ou des systèmes à l'état liquide, et consiste à déterminer les facteurs de structure partiels afin de déterminer l'organisation spatiale des atomes en fonction leur nature chimique dans ces matériaux composés [219],[243].

3.4.2.1 Méthode 1 : Extraction des contributions des atomes "anomaux"

L'expression de l'amplitude diffusée aux grands angles par une nanoparticule, qui est définie dans la section 3.2.1, est une somme sur les différents atomes de nature j des facteurs de diffusion atomique (f_j) multipliés par un terme de phase, soit :

$$A(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)} \quad (3.39)$$

Cette somme peut être décomposée en une somme des amplitudes diffusées par les atomes non-anomaux (N) et par les atomes anomaux (A) tel que [150], [244] :

$$A(\vec{q}) = \sum_{j_N} f_{j_N}(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_N})} + \sum_{j_A} f_{j_A}(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_A})} \quad (3.40)$$

soit :

$$A(\vec{q}) = \sum_{j_N} f_{j_N}(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_N})} + \sum_{j_A} [f_{j_A}^0(\vec{q}) + f'_{j_A}(E) + i f''_{j_A}(E)] e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_A})} \quad (3.41)$$

i.e. :

$$A(\vec{q}) = \sum_{j_N} f_{j_N}(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_N})} + \sum_{j_A} f_{j_A}^0(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{j_A})} \left[1 + \frac{f'_{j_A}(E) + i f''_{j_A}(E)}{f_{j_A}^0(\vec{q})} \right] \quad (3.42)$$

i.e. :

$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &= F_N(\vec{q}) + F_A(\vec{q}) \left[1 + \frac{f'_A(E) + i f''_A(E)}{f_A^0(\vec{q})} \right] \\ &= F_N(\vec{q}) + F_A(\vec{q}) + F_A(\vec{q}) \left[\frac{f'_A(E) + i f''_A(E)}{f_A^0(\vec{q})} \right] \\ &= F_T(\vec{q}) + F_A(\vec{q}) \left[\frac{f'_A(E) + i f''_A(E)}{f_A^0(\vec{q})} \right] \\ &= |F_T(\vec{q})| e^{-i\phi_T} + \frac{|F_A(\vec{q})| e^{-i\phi_A}}{f_A^0(\vec{q})} [f'_A(E) + i f''_A(E)] \end{aligned} \quad (3.43)$$

où :

- $F_N(\vec{q}) = |F_N(\vec{q})| e^{-i\phi_N}$: est le facteur de structure des atomes non anomaux, nommés aussi "normaux".
- $F_A(\vec{q}) = |F_A(\vec{q})| e^{-i\phi_A}$: est la partie non anormale du facteur de structure des atomes anomaux, nommés aussi résonants
- $F_T(\vec{q}) = |F_T(\vec{q})| e^{-i\phi_T} = F_N(\vec{q}) + F_A(\vec{q})$: est le facteur de structure de l'ensemble des atomes normaux et de la contribution non-anormale des atomes anomaux.

L'intensité diffusée qui est proportionnelle au module au carré de l'amplitude diffusée s'exprime alors [213] :

$$I(\vec{q}, E) = |F_T(\vec{q})|^2 + \frac{|F_A(\vec{q})|^2}{f_A^0{}^2(\vec{q})} [f_A'^2(E) + f_A''^2(E)] + 2 \frac{|F_A(\vec{q})||F_T(\vec{q})|}{f_A^0(\vec{q})} [f_A'(E) \cos(\phi_T(\vec{q}) - \phi_A(\vec{q})) + f_A''(E) \sin(\phi_T(\vec{q}) - \phi_A(\vec{q}))] \quad (3.44)$$

Dans le cas de la diffusion d'une poudre $I(\vec{q}) = I(-\vec{q})$ donc la valeur moyenne du sinus est nulle [213], ainsi :

$$I(q, E) = |F_T(q)|^2 + \frac{|F_A(q)|^2}{f_A^0{}^2(q)} [f_A'^2(E) + f_A''^2(E)] + 2 \frac{|F_A(q)||F_T(q)|}{f_A^0(q)} f_A'(E) \cos(\phi_T(q) - \phi_A(q)) \quad (3.45)$$

Si les facteurs de diffusion atomique sont connus, les mesures de la diffusion des rayons X aux grands angles à au moins trois énergies près d'un seuil d'absorption X d'un des éléments chimiques permet alors de construire un système linéaire de trois équations et trois inconnues ($|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$ et $|F_T(q)||F_A(q)| \cos(\phi_T(q) - \phi_A(q))$) :

$$\begin{bmatrix} I(q, E_1) \\ I(q, E_2) \\ I(q, E_3) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & a(q, E_1) & b(q, E_1) \\ 1 & a(q, E_2) & b(q, E_2) \\ 1 & a(q, E_3) & b(q, E_3) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} |F_T(q)|^2 \\ |F_A(q)|^2 \\ |F_T(q)||F_A(q)| \cos(\phi_T(q) - \phi_A(q)) \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

où :

$$a(q, E_i) = \frac{f_A'^2(E_i) + f_A''^2(E_i)}{f_A^0{}^2(q)}$$

$$b(q, E_i) = \frac{f_A'(E_i)}{f_A^0(q)}$$

Il est alors possible d'extraire les valeurs de $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et de la phase $\Delta\phi (= \phi_T(q) - \phi_A(q))$, pour accéder à l'état de mélange ou de ségrégation du nanoalliage étudié. Par exemple, pour un système bimétallique AB, la diffusion anormale au seuil de l'élément A permet de déterminer les contributions au signal de diffusion associées aux paires atomiques A-A.

3.4.2.2 Méthode 2 : Extraction des facteurs de structure partiels

L'intensité diffusée aux grands angles par une nanoparticule bimétallique AB peut être décomposée comme la somme des facteurs de structure partiels selon l'expression suivante (cf. 3.3.2.2) :

$$I(q) = |f_A(q)|^2 S_{AA}(q) + |f_B(q)|^2 S_{BB}(q) + (f_A(q)f_B^*(q) + f_B(q)f_A^*(q)) S_{AB}(q) \quad (3.47)$$

Les facteurs de structure partiels $S_{AA}(q)$, $S_{BB}(q)$, et $S_{AB}(q)$ peuvent également être extraits à partir de la mesure des intensités diffusées à au moins trois énergies proches du seuil d'absorption X d'un des deux éléments. Par exemple au seuil de A, dans l'hypothèse où les facteurs de diffusion atomiques sont connus, il s'agit de résoudre le système linéaire suivant à chaque vecteur de diffusion q :

$$\begin{bmatrix} I(q, E_1) \\ I(q, E_2) \\ I(q, E_3) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a(q, E_1) & b(q, E_1) & c(q, E_1) \\ a(q, E_2) & b(q, E_2) & c(q, E_2) \\ a(q, E_3) & b(q, E_3) & c(q, E_3) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} S_{AA}(q) \\ S_{BB}(q) \\ S_{AB}(q) \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

où :

$$a(q, E_i) = |f_A(q, E_i)|^2$$

$$b(q, E_i) = |f_B(q, E_i)|^2$$

$$c(q, E_i) = [f_A(q, E_i)f_B^*(q, E_i) + f_B(q, E_i)f_A^*(q, E_i)]$$

3.4.2.3 Exemple d'un modèle ségrégé : cœur-coquille

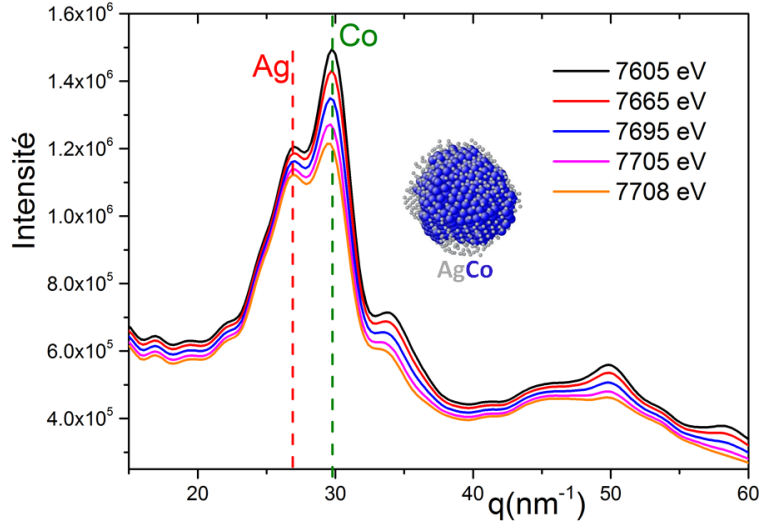


FIGURE 3.21 – (a) Simulation de l'intensité diffusée aux grands angles à cinq énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) pour un modèle de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Co}_{834}\text{-Ag}_{455}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche, et issus de simulations Monte Carlo (cf. 2.3). Les lignes verticales en pointillés rouges (resp. verts) représentent la contribution principale caractéristique des paires Ag-Ag (resp. Co-Co).

Dans le but de comparer les deux méthodes d'analyse de la diffusion anormale, un exemple d'extraction des termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, $\Delta\phi$ ($=\phi_T(q) - \phi_A(q)$) par la méthode 1, et des facteurs de structure partiels par la méthode 2, est présenté à partir des simulations des spectres AWAXS calculés à cinq énergies sous le seuil K du Co pour un modèle de particule cœur-coquille ($\text{Co}_{834}\text{-Ag}_{455}$) (Figure 3.21).

Il est nécessaire de construire un système linéaire (3x3) en utilisant les spectres AWAXS à trois énergies différentes. Comme les spectres ont été calculés à cinq énergies, il existe alors 10 triplets d'énergies différents qui permettent d'établir le système linéaire de trois équations à trois inconnues. Si la redondance d'information fournie par les spectres aux cinq énergies n'est pas nécessaire pour l'analyse des données simulées, elle est essentielle pour le traitement des mesures expérimentales (cf. 3.6.3).

La figure 3.22 représente les valeurs des paramètres $|F_T|^2$, $|F_A|^2$, et de la phase $\Delta\phi$ ($=\phi_T - \phi_A$) extraits à l'aide de la méthode 1. Comme il est attendu dans le cas d'un système ségrégé, le

facteur de structure total F_T associé aux contributions non-anomales de l'Ag et du Co est différent des contributions anormales des atomes de Co ($F_{A(Co)}$), et les positions des maximums d'intensité de $|F_{A(Co)}|^2$ sont caractéristiques des contributions des paires Co-Co pour un domaine de cobalt d'organisation fcc.

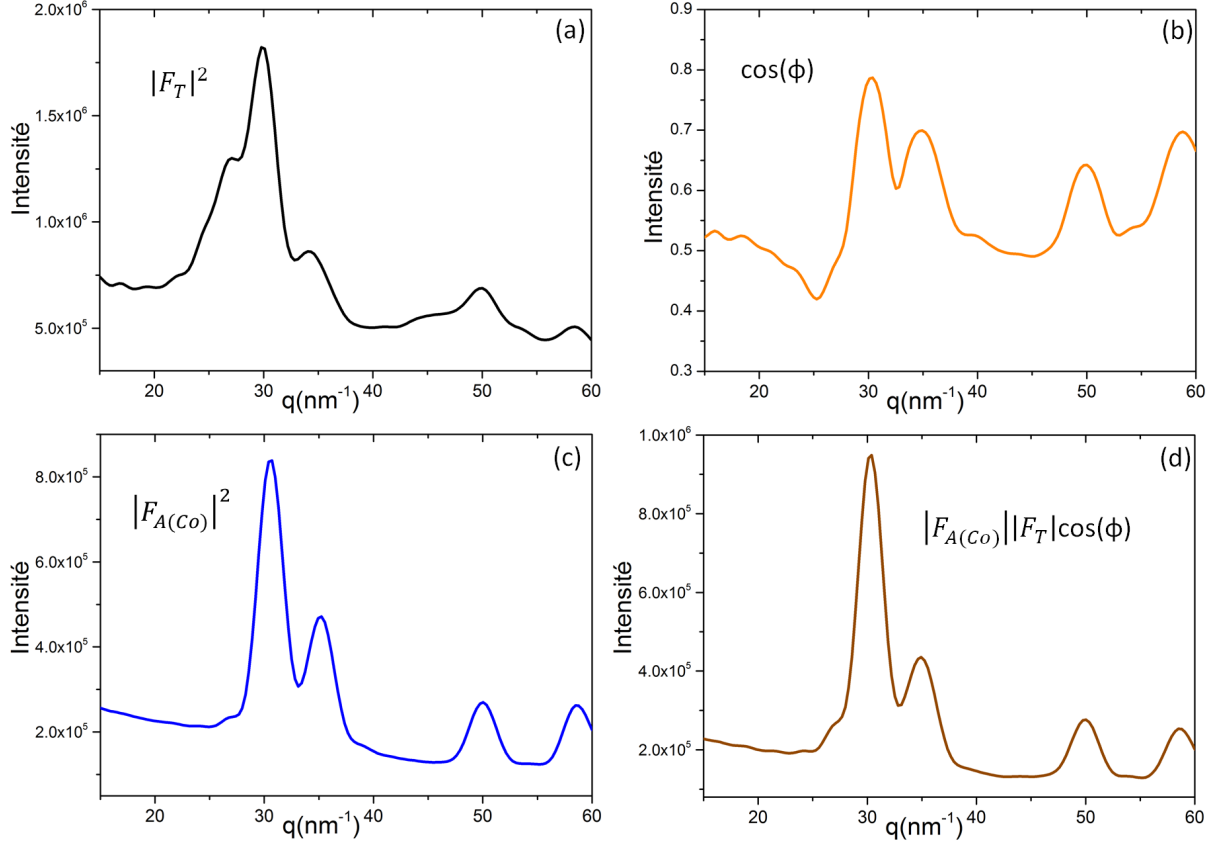


FIGURE 3.22 – Evolution en fonction de q de (a) $|F_T|^2$, (b) $\cos(\phi_T - \phi_{A_{Co}})$, (c) $|F_{A(Co)}|^2$, et (d) $|F_T(q)||F_{A(Co)}(q)|\cos(\phi_T(q) - \phi_A(q))$ extraits des simulations A-GIWAXS au seuil du Co pour un modèle de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Ag}_{455}\text{-Co}_{834}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche.

La figure 3.23 présente les facteurs de structure partiels $S_{AA}(q)$, $S_{BB}(q)$, et $S_{AB}(q)$ obtenus à l'aide de la méthode 2. Ces facteurs de structure partiels sont identiques à ceux permettant la construction du spectre WAXS présentés précédemment dans la figure 3.15, ce qui indique la correcte résolution du système linéaire.

Le terme $|F_{A(Co)}|^2$ extrait par la méthode 1 est égal au facteur de structure partiel S_{BB} à un facteur multiplicatif près qui est le facteur de diffusion atomique du Co au carré. Ce facteur multiplicatif explique la décroissance de l'intensité sur le profil de $|F_{A(Co)}|^2$ par rapport à celui de S_{BB} .

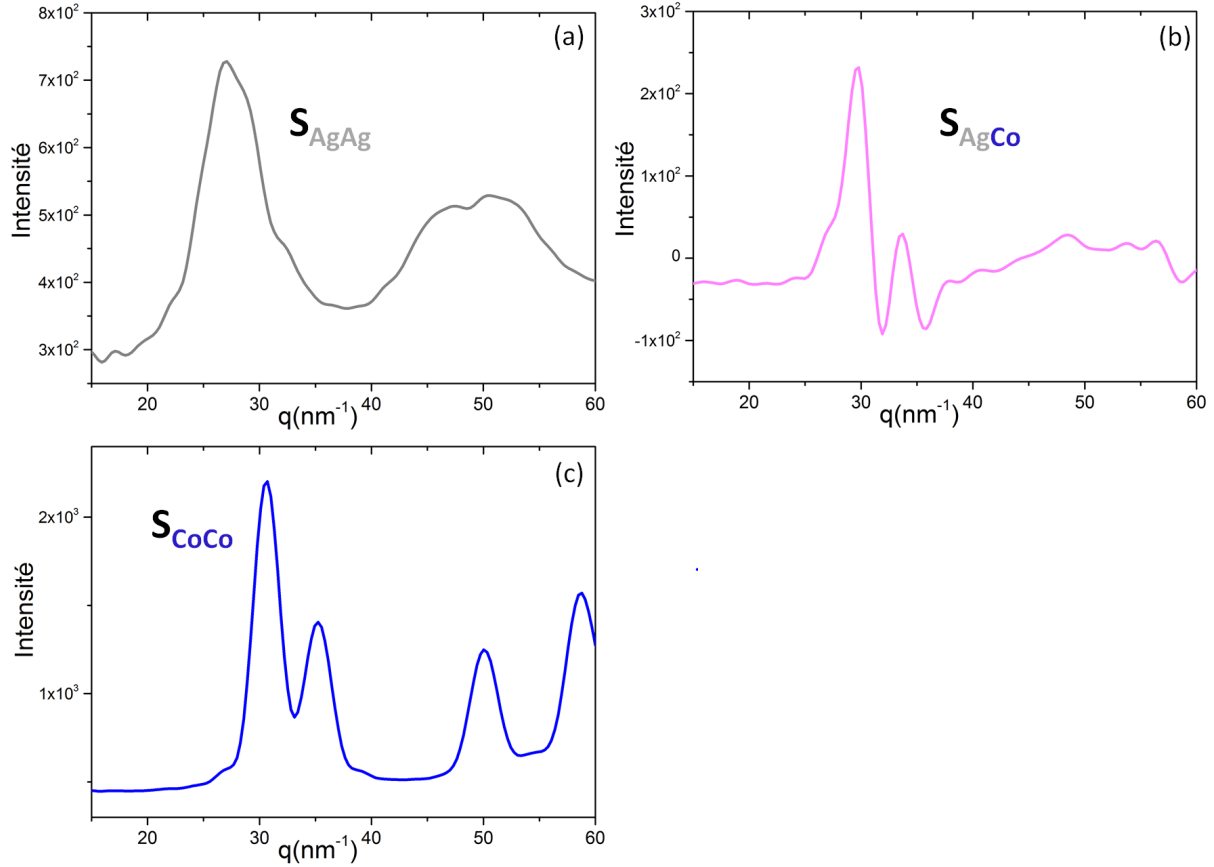


FIGURE 3.23 – Evolution en fonction de q de (a) S_{AgAg} , (b) S_{AgCo} , et (c) S_{CoCo} extraits des simulations A-GIWAXS au seuil du Co pour un modèle de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Ag}_{455}\text{-Co}_{834}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche.

3.4.2.4 Méthode privilégiée pour l'analyse des données expérimentales

Au cours de cette étude, le but premier du travail d'analyse des mesures WAXS est d'extraire les facteurs de structure partiels afin de dissocier les contributions des deux métaux du nanoalliage et d'accéder à la configuration chimique du système. Néanmoins, la contribution du substrat et les nombreux effets d'énergie autres que l'effet anormal (cf. 3.6.3.1) complexifient la normalisation des mesures, et la méthode 2 requiert la soustraction du signal du substrat pour que l'extraction des facteurs de structure partiels soit correcte. Si la méthode 1 ne permet pas de dissocier les contributions des différentes paires atomiques (A-A, B-B et A-B), elle permet d'extraire l'environnement structural de l'élément chimique anormal, et elle présente l'avantage de s'affranchir de toutes les contributions autres que celles des atomes anomaux (substrat, diffusion parasite,...) puisqu'elles sont introduites comme des contributions "normales" dans le facteur de structure F_T .

C'est donc la méthode 1 qui est utilisée pour l'analyse des mesures A-GIWAXS. La procédure d'analyse des données expérimentales sera présentée en détails dans le cas d'un échantillon de nanoparticules AgCo dans la partie 3.6.3.2, après avoir explicité les difficultés liées à la normalisation des mesures A-GIWAXS (cf. 3.6.3.1).

3.5 La diffusion aux petits angles : morphologie et organisation bidimensionnelle des nanoparticules

L'amplitude diffusée aux petits angles par une assemblée de nanoparticules est la somme des amplitudes (A_p) du rayonnement induit par chaque particule, et les interférences entre les ondes diffusées dépendent de leur phase ϕ_p ($=\vec{q} \cdot \vec{r}_p$) comme défini dans la section 3.2.1. L'intensité diffusée par N particules s'exprime alors :

$$I_{\text{totale}}(\vec{q}) = \sum_{p=1}^N \sum_{m=1}^N A_p(\vec{q}) A_m^*(\vec{q}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{pm})} \quad (3.49)$$

A_p correspond au facteur de forme F_p de la nanoparticule, si bien que pour une assemblée de nanoparticules identiques, l'intensité diffusée peut s'écrire [245] :

$$I_{\text{totale}}(\vec{q}) = N |F_p|^2 S(\vec{q}) \quad (3.50)$$

où $S(\vec{q})$ est la fonction d'interférence, telle que sa transformée de Fourier représente la fonction de corrélation interparticules [207].

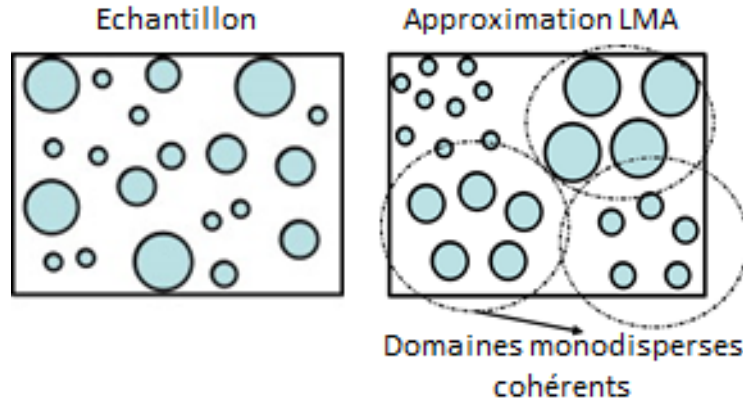


FIGURE 3.24 – Représentation schématique de la répartition spatiale d'une distribution de nanoparticules pour un échantillon réel (à gauche) et dans le cadre de l'approximation LMA (à droite) [246].

Cependant, expérimentalement les populations de particules étudiées présentent des dispersions de taille, de forme, de configurations chimiques, et une répartition bidimensionnelle à la surface du substrat plus ou moins homogène. La prise en compte dans les simulations de cette dispersion est complexe. Cependant, des approximations peuvent être effectuées sans altérer la qualité du signal SAXS simulé [247]. Il s'agit alors de considérer que l'intensité diffusée totale est la moyenne des intensités diffusées par une multitude de domaines composés de particules de même taille et équidistantes, et tels que les rayonnements induits par les différents domaines sont incohérents entre eux, soit :

$$I_{\text{totale}}(\vec{q}) = \langle |F_p|^2 \cdot S(\vec{q}) \rangle \quad (3.51)$$

Par exemple, l'approximation LMA (Local Monodisperse Approximation) [246] suppose que la population d'objets diffusants peut être assimilée à un ensemble de domaines monodisperses dont les dimensions sont au moins de l'ordre de la longueur de cohérence du rayonnement X, et tels que les distances de corrélation entre les objets sont fonction de leur taille (Figure 3.24). Ce modèle est proche des échantillons de nanoparticules étudiés dans ce travail puisqu'il est représentatif des populations d'objets élaborés par une croissance de type Volmer-Weber [248], [249], [250] (cf. chapitre 2).

3.5.1 Géométrie des mesures GISAXS

Les mesures de diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) sont collectées à l'aide d'un détecteur bidimensionnel placé dans l'axe du faisceau direct (cf. 3.6.1.3). L'intensité collectée permet donc d'obtenir des informations sur la morphologie et l'organisation spatiale des particules dans la direction Q_y parallèle au plan du substrat, et dans la direction Q_z perpendiculaire au plan du substrat (Figure 3.25). En particulier, le vecteur de diffusion $\vec{q} (= \vec{k}_j - \vec{k}_i)$ peut être décomposé en trois composantes ($\vec{q} = [Q_x, Q_y, Q_z]$) telles que :

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(\delta) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(\delta) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

où α_i est l'angle d'incidence, α_f est l'angle d'émergence, et δ est l'angle entre les projections dans le plan du substrat du rayon transmis et du rayon diffusé.

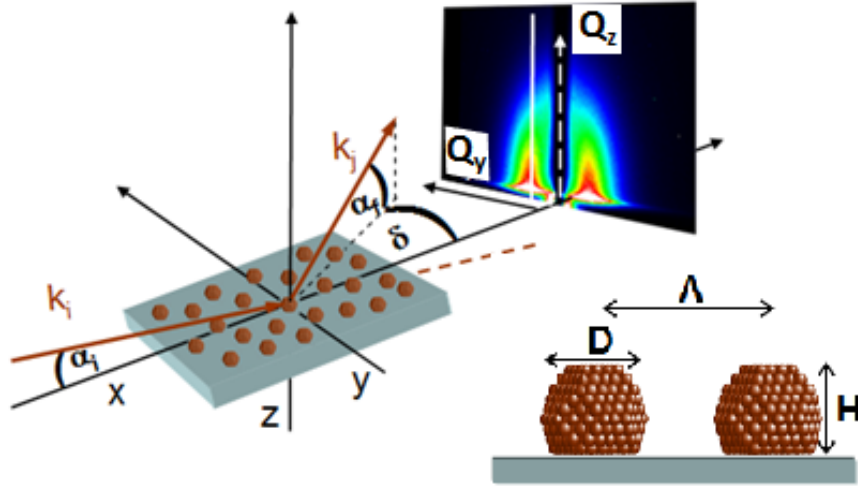


FIGURE 3.25 – Représentation schématique de la diffusion aux petits angles en géométrie d'incidence rasante d'une assemblée de nanoparticules supportées [207].

L'analyse des mesures GISAXS s'effectue grâce à la comparaison des données expérimentales avec des simulations des spectres bidimensionnels ou des simulations des profils d'intensité obtenus en effectuant des coupes selon les directions Q_y et Q_z . Les simulations sont effectuées à l'aide du programme IsGISAXS³ ([246],[247]). Ce programme est particulièrement adapté à l'étude des mesures

3. Le logiciel IsGISAXS est disponible en accès libre à l'adresse : insp.jussieu.fr/oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm

GISAXS de nanoparticules supportées puisqu'il considère les effets de la géométrie d'incidence rasante sur le calcul de l'intensité diffusée, et aussi les rôles de la forme, de la taille, de la configuration chimique, et de la répartition spatiale des objets, tout en offrant la possibilité d'introduire des effets de distributions morphologiques et du désordre spatial.

3.5.2 Incidence rasante et théorie DWBA

En géométrie d'incidence rasante, l'angle d'incidence du rayonnement incident est inférieur à l'angle critique α_c de l'échantillon (cf. 3.2.2), si bien que la réflexion du faisceau incident est considérée totale, et que l'intensité de ce rayonnement réfléchi par le substrat est intense. Les phénomènes d'interférences entre le rayonnement incident et le rayonnement réfléchi, avant ou(/et) après le processus de diffusion par les particules, ont alors une influence non négligeable sur l'intensité du rayonnement diffusé aux petits angles. La théorie cinématique n'est donc pas adaptée à la situation. Les calculs sont réalisés dans le cadre de la théorie semi-dynamique selon l'approximation de Born de l'onde distordue "DWBA" (Distorted Wave Born Approximation) [246]. La théorie DWBA permet de considérer la diffusion induite par quatre processus d'interaction entre le rayonnement X et l'échantillon (Figure 3.26) :

- La diffusion simple du rayonnement incident par les nanoparticules (Figure 3.26 (1))
- La diffusion par les particules du rayonnement après une première réflexion sur le substrat (Figure 3.26 (2))
- La réflexion par le substrat du rayonnement préalablement diffusé par les particules après l'interaction "rayonnement incident - particules" (Figure 3.26 (3))
- La double réflexion du faisceau X sur la substrat avant et après le processus de diffusion par les particules (Figure 3.26 (4))

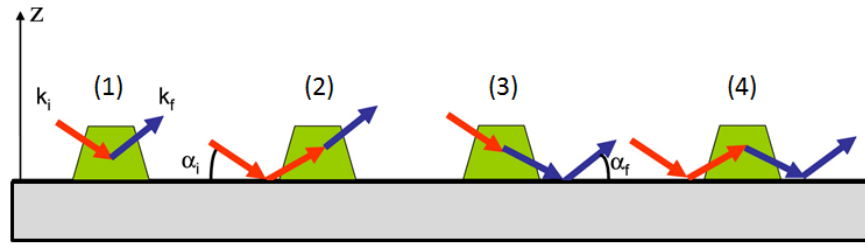


FIGURE 3.26 – Les quatre processus de diffusion issus de l'interaction rayons X-particules qui sont considérés dans le cadre de l'approximation DWBA.

La figure 3.27 permet de comparer les spectres GISAXS simulés pour un ensemble de nanoparticules identiques supportées sur un substrat de silice, pour différents angles d'incidence α_i , dans le cadre de l'approximation cinématique (BA) et de l'approximation semi-dynamique DWBA. Seule la théorie semi-dynamique permet de reproduire la surintensité du rayonnement diffusé dans la direction Q_z , appelée "pic de Yoneda", qui a été observée expérimentalement par Y. Yoneda [251]. Cette surintensité résulte des interférences entre les quatre processus de diffusion décrits précédemment (Figure 3.26). Ces interférences modifient les variations de l'intensité de rayonnement diffusée sur l'ensemble du spectre GISAXS, et aussi la position des minima d'intensité dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Dans le plan parallèle au substrat, seul un effet d'amplitude est observé. Etant donné que ces paramètres sont caractéristiques de la morphologie des objets, il

est essentiel d'appliquer la théorie DWBA pour simuler les spectres de diffusion aux petits angles qui sont mesurés en géométrie d'incidence rasante.

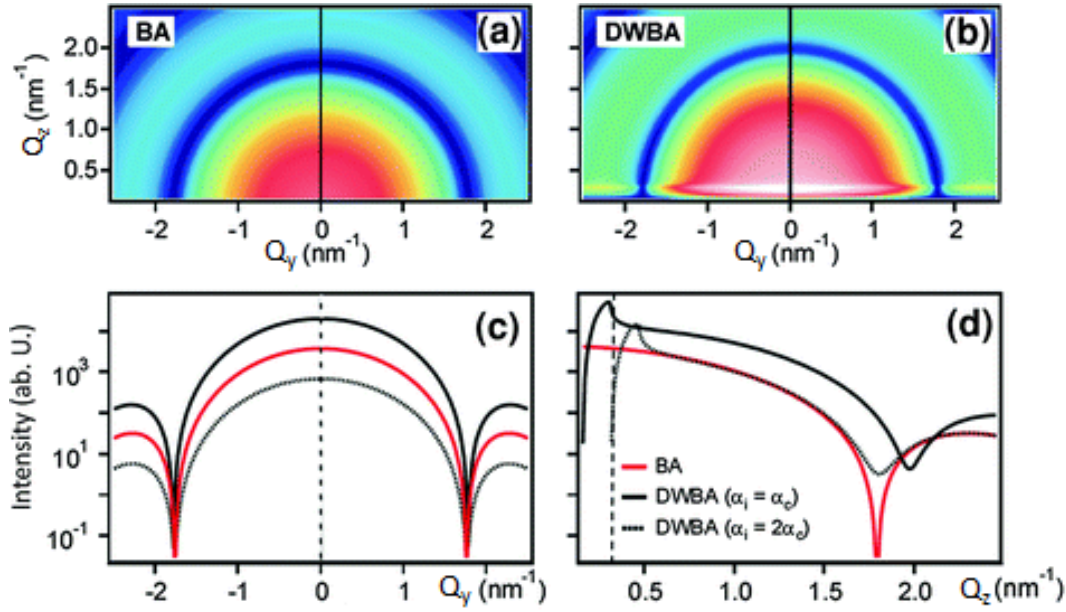


FIGURE 3.27 – Images GISAXS simulées pour un modèle de particules sphériques d'un diamètre de 5nm sur un substrat de silice dans le cadre (a) de la théorie cinématique (BA) et (b) de la théorie semi-dynamique DWBA, pour un angle d'incidence $\alpha_i = \alpha_c$. Les profils 1D obtenus à partir d'une coupe des spectres 2D dans la direction parallèle Q_y en $Q_z = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ (resp. perpendiculaire Q_z en $Q_y = 0.3 \text{ nm}^{-1}$) au plan du substrat sont reportés sur la figure (c) (resp. (d)) [207].

3.5.3 Fonction d'interférence $S(q)$: modèle du paracristal 1D

L'organisation spatiale des nanoparticules sur le substrat de C/SiO₂/Si ne présente pas un ordre à grande distance, mais elle est plus ordonnée que celle d'un système dilué. Localement, la distance interparticules varie peu, et l'organisation spatiale des objets peut être assimilée à un ordre à courte distance qui se propage de proche en proche, et auquel s'ajoute un désordre statistique [227],[252]. Une telle situation est décrite par un modèle de paracristal 1D dans le cadre de l'approximation LMA. Le paracristal 1D est représenté par une fonction d'interférence $S(q)$ qui dépend, entre autres, de la distance interparticule moyenne Λ (Figure 3.25). Dans le cas où la dispersion des distances interparticules est assimilable à une distribution gaussienne d'écart type ω_Λ , l'expression de $S(q)$ est la suivante [246] :

$$S(q) = \frac{1 - e^{-q^2 \omega_\Lambda^2}}{1 + \exp^{-q^2 \omega_\Lambda^2} - 2e^{(-q^2 \omega_\Lambda^2/2)} \cos(q\Lambda)} \quad (3.53)$$

La figure 3.28 permet de comparer les fonctions d'interférences d'un modèle de paracristal 1D en fonction du rapport ω_Λ/Λ . Pour les échantillons étudiés, ce rapport est compris entre 0.25 et 0.50, si bien que la fonction d'interférence tend rapidement vers 1 comme dans le cas d'un système dilué. Les mesures GISAXS dans la direction Q_y sont sensibles aux corrélations interparticules entre

premiers voisins qui sont observées à de faibles valeurs du vecteur de diffusion ($< 2 \text{ nm}^{-1}$). Au-delà, les variations d'intensité sont principalement fonction du facteur de forme des objets.

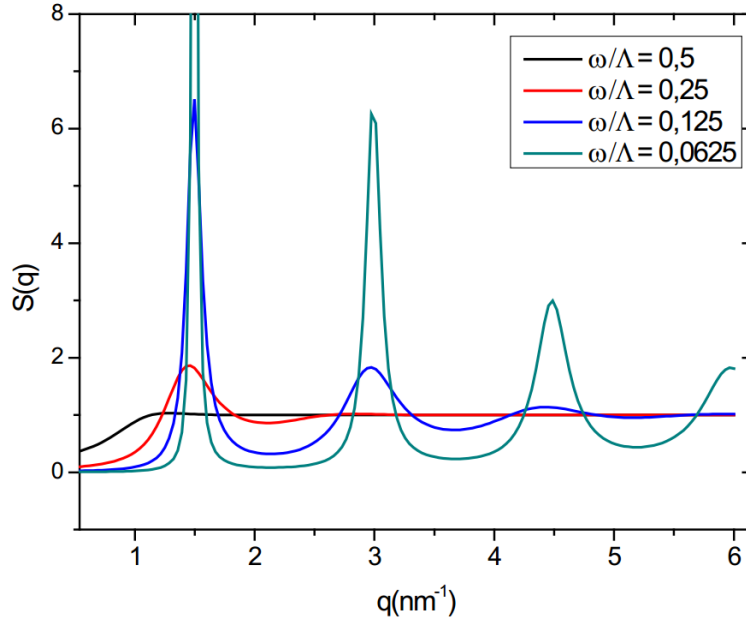


FIGURE 3.28 – Evolution de la fonction d'interférence $S(q)$ d'un modèle de paracristal 1D en fonction du rapport ω_{Λ}/Λ [25].

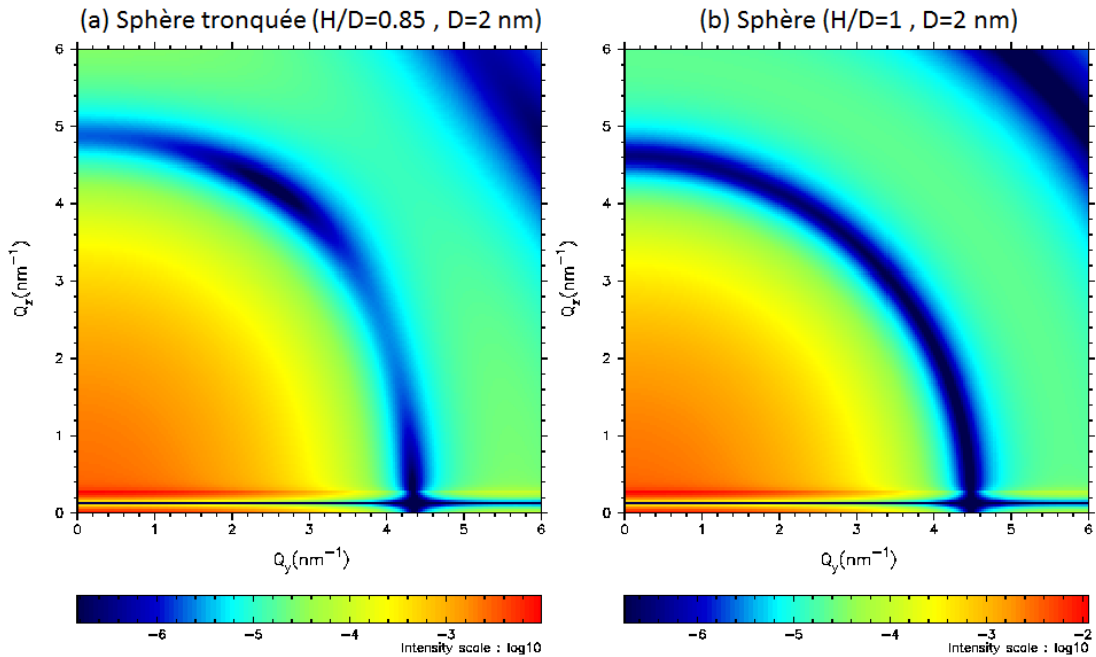


FIGURE 3.29 – (a) Facteur de forme d'un modèle de sphère tronquée de diamètre $D=2 \text{ nm}$, et de rapport d'aspect $H/D=0.85$, et (b) d'un modèle de sphère de diamètre $D=2 \text{ nm}$ ($H/D=1$), simulés pour une assemblée de particules d'Ag toutes identiques et supportées sur un substrat de $\text{C}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

3.5.4 Facteur de forme des nanoparticules : $F_p(q)$

3.5.4.1 Modèle de la sphère tronquée

Dans le cas de nanoparticules supportées sur un substrat, la morphologie des nanoparticules est anisotrope et s'apparente à une sphère tronquée dont le volume V dépend du rayon R et du rapport d'aspect χ ($= H/2R = H/D$). H (resp. D) représente la hauteur (resp. le diamètre) de la sphère tronquée (Figure 3.25). L'expression du volume V est alors [246] :

$$V(R, H) = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} + \frac{H-R}{R} - \frac{1}{3} \left(\frac{H-R}{R} \right)^3 \right) \quad (3.54)$$

soit :

$$V(R, \chi) = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} + (2\chi - 1) - \frac{1}{3} (2\chi - 1)^3 \right) \quad (3.55)$$

et le facteur de forme $F(q)$ associé est donné par l'expression [246] :

$$F(\vec{q}, R, H) = e^{iq_z(H-R)} \int_{R-H}^H 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} e^{iq_z z} dz \quad (3.56)$$

où J_1 est la fonction de Bessel au premier ordre, $R_z = \sqrt{R^2 - z^2}$, et $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$.

La figure 3.29 met en évidence l'effet de l'anisotropie de forme de la sphère tronquée ($H/D=0.85$) par rapport au modèle sphérique ($H/D=1$) sur le facteur de forme simulé pour une assemblée d'objets identiques d'un diamètre D de 2 nm.

3.5.4.2 Effet de la taille des objets

Le signal GISAXS est particulièrement sensible à la taille des objets. La figure 3.30⁴ permet d'observer l'évolution du facteur de forme pour un modèle de sphère tronquée de rapport d'aspect (H/D) de 0.85, et d'un diamètre de 2.0 nm, 2.5 nm, et 4 nm, qui correspondent à trois assemblées d'objets différentes sans distribution de taille. Ces simulations démontrent que pour une variation de diamètre de 0.5 nm, la position des minima d'intensité du facteur de forme et les variations d'intensité sont significativement différentes, si bien qu'elles permettent de distinguer les trois populations.

3.5.4.3 Effet de la distribution en taille des objets

La simulation des mesures GISAXS expérimentales nécessite de considérer la dispersion en taille des nanoparticules. Cette dispersion est introduite grâce à une fonction de distribution. Le choix de la fonction de distribution est fondé sur les observations par TEM qui sont effectuées sur des échantillons élaborés par la même méthode de préparation que ceux étudiés (avec des flux d'atomes, des durées de dépôt, des substrats, et des conditions environnementales comparables). Les histogrammes de taille réalisés à partir des images TEM indiquent que les populations de nanoparticules sont majoritairement unimodales [26], [25], et que la dispersion en taille s'apparente à une distribution gaussienne pour laquelle l'écart type relatif σ_D/D est de l'ordre de 0.2 à 0.3.

4. Pour l'ensemble des profils du facteur de forme présentés, les profils en Q_y (resp. Q_z) correspondent à des coupes à $Q_z = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ soit après le pic de Yoneda (resp. $Q_y = 0.0 \text{ nm}^{-1}$).

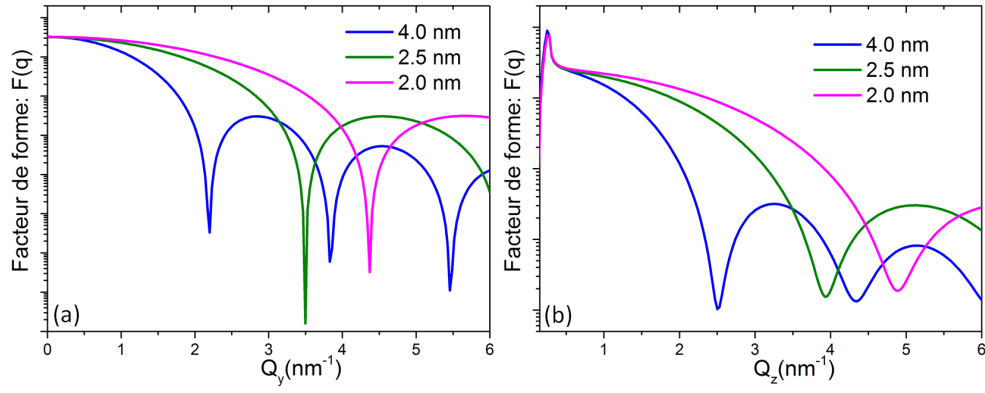


FIGURE 3.30 – Évolution des facteurs de forme dans la direction (a) Q_y et (b) Q_z pour des modèles de sphères tronquées ($H/D=0.85$) de différents diamètres associés à trois assemblées de nanoparticules d'Ag sans distribution de taille et supportées sur un substrat de C/SiO₂/Si.

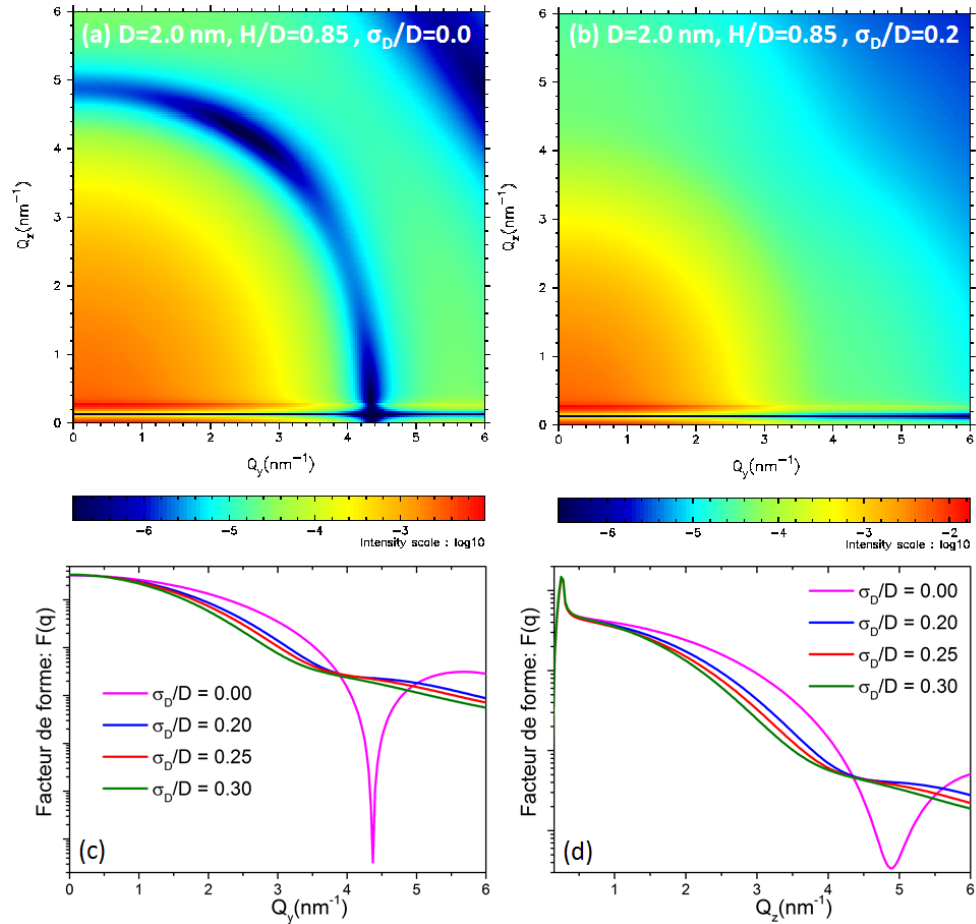


FIGURE 3.31 – Facteur de forme moyen pour une assemblée de sphères tronquées ($H/D=0.85$) (a) toutes identiques de 2 nm, et (b) présentant une distribution en taille de type gaussienne pour un diamètre moyen de 2 nm et $\sigma_D/D=0.2$. Les nanoparticules d'Ag sont supportées sur un substrat de C/SiO₂/Si. Profils des facteurs de forme (c) (resp. (d)) dans la direction Q_y (resp. Q_z) pour différentes valeurs de σ_D/D et $H/D=0.85$.

L'expression de la distribution gaussienne sur le diamètre D des nanoparticules est la suivante :

$$p(D) = \frac{1}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D - D_0)^2}{2\sigma_D^2}\right) \quad (3.57)$$

où D_0 est le diamètre moyen de la distribution, et σ_D est l'écart type de la distribution.

Les spectres bidimensionnels et les profils simulés du facteur de forme pour une population d'objets tous identiques, et le facteur de forme moyen pour une population d'objets monodisperse de type gaussienne pour différents écarts types relatifs σ_D/D sont comparés sur la figure 3.31. Ces simulations témoignent du rôle significatif de la dispersion en taille sur l'évolution du facteur de forme. En particulier, les oscillations sont atténuées, et le poids des plus gros objets de la distribution gaussienne amplifie la décroissance du facteur de forme entre deux minima, et entraîne un décalage des positions des minima vers de plus faibles valeurs de q .

Limites de la sensibilité des mesures GISAXS à petite taille.

Effets de la distribution en taille et du désordre spatial :

Pour deux familles de nanoparticules monodisperses de diamètres moyens proches ($D = 2.0$ nm et $D = 2.3$ nm) avec un même écart type relatif σ_D/D , les facteurs de forme sont discernables même à ces petites tailles (Figures 3.32 (a) et (c)). En revanche, pour de faibles variations du diamètre moyen (± 0.3 nm), les différences entre les facteurs de forme peuvent être plus ou moins compensées par des variations de l'écart type relatif σ_D/D . Les figures 3.32 (c) et (d)) permet de visualiser cet effet. Pour l'étude des spectres GISAXS en croissance, des variations de la taille moyenne des particules de 0.2 nm sont significatives dès lors que la valeur de la dispersion en taille est conservée. Au cours des recuits à faible température, la taille moyenne des objets varie parfois peu, mais une diminution de l'écart type relatif σ_D/D peut être observée. Elle est significative d'une diminution de la dispersion en taille des objets, souvent couplée à une augmentation du rapport d'aspect, sous l'effet de la mobilité thermique qui peut modifier le mouillage de la surface par les métaux, et conduire à des nanoparticules de forme plus isotrope (ou inversement selon les systèmes considérés).

Par ailleurs, les comparaisons avec les mesures GISAXS nécessitent de considérer aussi la fonction d'interférence $S(q)$ liée à l'organisation spatiale des particules sur le substrat. Selon la distance moyenne entre les particules (Λ) et le désordre (ω_Λ) associés à la fonction d'interférence du modèle du paracristal 1D, les variations d'intensité en fonction de q des mesures GISAXS peuvent être atténuées, ou amplifiées, par rapport à celle du facteur de forme seul, ce qui peut réduire ou accentuer les différences entre les profils GISAXS dans la direction Q_Y pour deux populations de particules de tailles différentes (figure 3.32 (e) et (f)).

L'utilisation d'autres techniques telles que la microscopie électronique en transmission est alors essentielle pour valider les modèles de distribution en taille des nanoparticules.

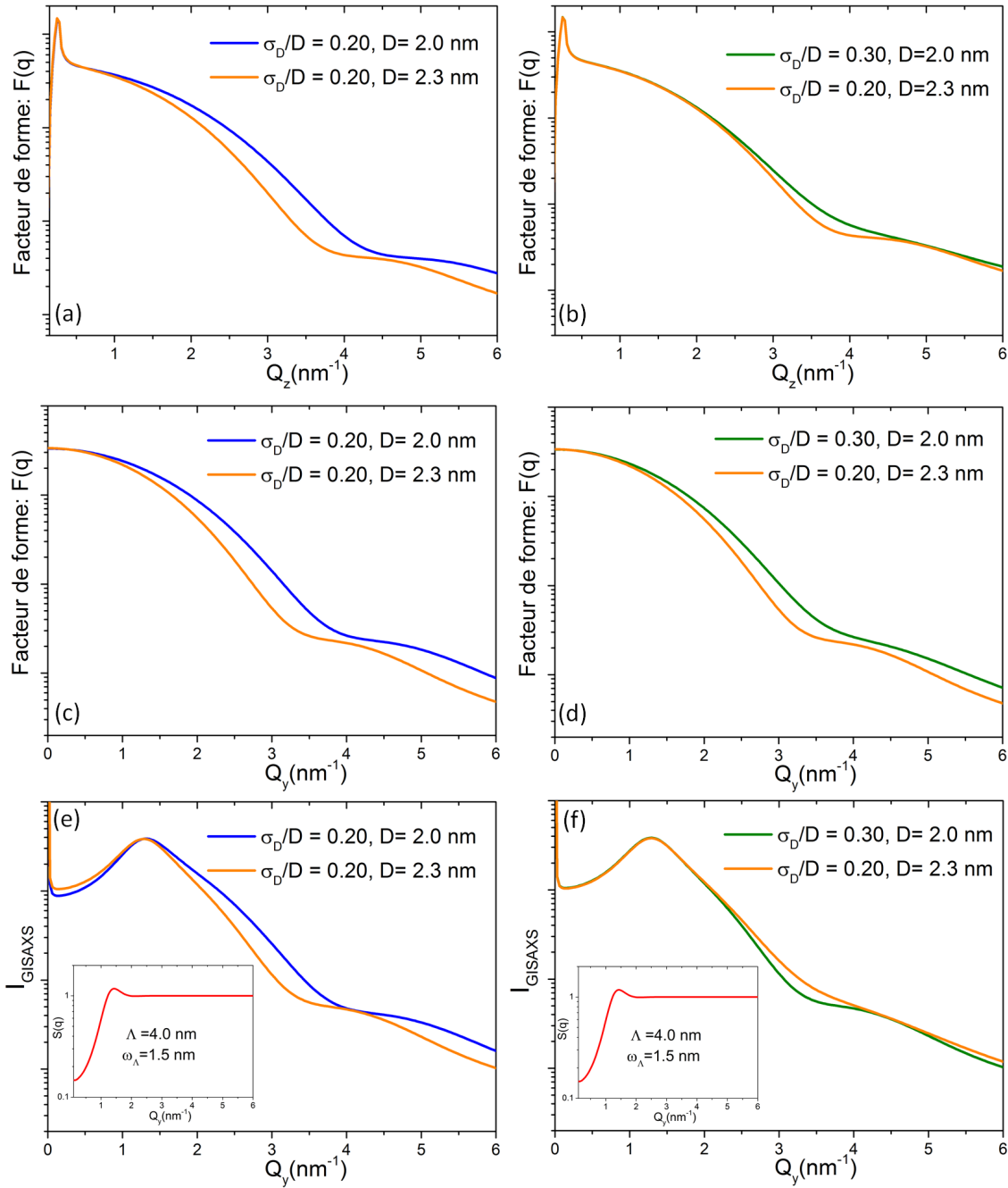


FIGURE 3.32 – ((a)-(c)) Profils du facteur de forme moyen pour deux assemblées de sphères tronquées ($H/D=0.85$) présentant une même distribution en taille ($\sigma_D/D=0.2$) mais des diamètres moyens différents : (bleu) 2.0 nm et (orange) 2.3 nm. ((b)-(d)) Profils du facteur de forme moyen, et ((e)-(f)) spectres GISAXS, pour deux populations unimodales de sphères tronquées ($H/D=0.85$) de diamètres et de distribution légèrement différentes : (vert) $D=2.0$ nm et $\sigma_D/D=0.3$, (orange) $D=2.3$ nm et $\sigma_D/D=0.2$. L’encadré dans les figures (e) et (f) correspond à la fonction d’interférence qui est multipliée au facteur de forme moyen des figures (c) et (d) pour le calcul des spectres GISAXS dans la direction Q_y . La distance moyenne entre objets est de 4 nm et présente une distribution gaussienne d’écart type $\omega_\Lambda = 1.5$ nm.

3.5.4.4 Configuration chimique : particules bimétalliques alliées et ségrégées

Le processus de diffusion des rayons X aux petits angles est fonction des variations de la densité électronique des objets, si bien qu'il dépend de la configuration chimique des nanoparticules bimétalliques [207]. Par exemple, si les métaux sont mélangés, la nanoparticule présente une densité électronique homogène, alors que pour une configuration chimique ségrégée elle présente des contrastes électroniques qui sont plus ou moins élevés en fonction de la nature chimique des métaux. L'intensité diffusée aux petits angles contient alors des informations sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux. Il est donc nécessaire de considérer la configuration chimique des systèmes afin de simuler les spectres GISAXS expérimentaux des nanoalliages [253].

3.5.4.4.1 Modèle allié

Le modèle géométrique d'une nanoparticule bimétallique alliée supportée est celui d'une sphère tronquée de densité électronique homogène. Pour le nanoalliage A_xB_{1-x} , où x est la fraction atomique de l'élément A, la densité électronique ρ est calculée grâce à la moyenne pondérée des densités électroniques des deux éléments, soit :

$$\rho = x \rho_A + (1 - x) \rho_B \quad (3.58)$$

3.5.4.4.2 Modèle cœur-coquille

Le modèle géométrique d'une nanoparticule bimétallique cœur-coquille (A-B) supportée est celui d'une sphère tronquée avec (Figure 3.33) :

- un diamètre total $D = D_{NP} = D_{\text{cœur}} + 2dR$, où :
 - $D_{\text{cœur}}$ est le diamètre du cœur
 - dR est l'épaisseur de la coquille dans la direction parallèle au plan du substrat
- une hauteur totale $H = H_{NP} = H_{\text{cœur}} + dH$
 - $H_{\text{cœur}}$ est la hauteur du cœur
 - dH est l'épaisseur de la coquille dans la direction perpendiculaire au plan du substrat
- un rapport d'aspect H/D

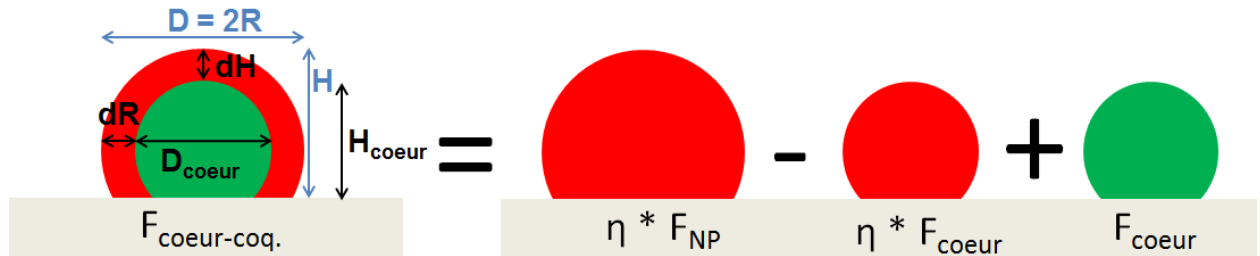


FIGURE 3.33 – Schéma d'un modèle de sphère tronquée de type cœur-coquille et expression du facteur de forme associé $F_{\text{cœur-coq.}}$ avec $\eta = (n_{\text{coq.}}^2 - 1)/(n_{\text{cœur}}^2 - 1)$ (cf 3.59).

Le facteur de forme $F_{\text{cœur-coq.}}$ du modèle cœur-coquille est le suivant [246] (Figure 3.33) :

$$F_{\text{cœur-coq.}} = F_{\text{cœur}} + \frac{n_{\text{coq.}}^2 - 1}{n_{\text{cœur}}^2 - 1} (F_{\text{NP}} - F_{\text{cœur}}) \quad (3.59)$$

où $F_{\text{cœur}}$ (resp. F_{NP}) est le facteur de forme d'une sphère tronquée de paramètres $R = D_{\text{cœur}}/2$ et $H = H_{\text{cœur}}$ (resp. $R = D_{\text{NP}}/2$ et $H = H_{\text{NP}}$) calculé grâce à l'expression (3.56). $n_{\text{coq.}}$ et $n_{\text{cœur}}$ sont les indices optiques de l'élément A de la coquille et de l'élément B du cœur de la nanoparticule (A-B).

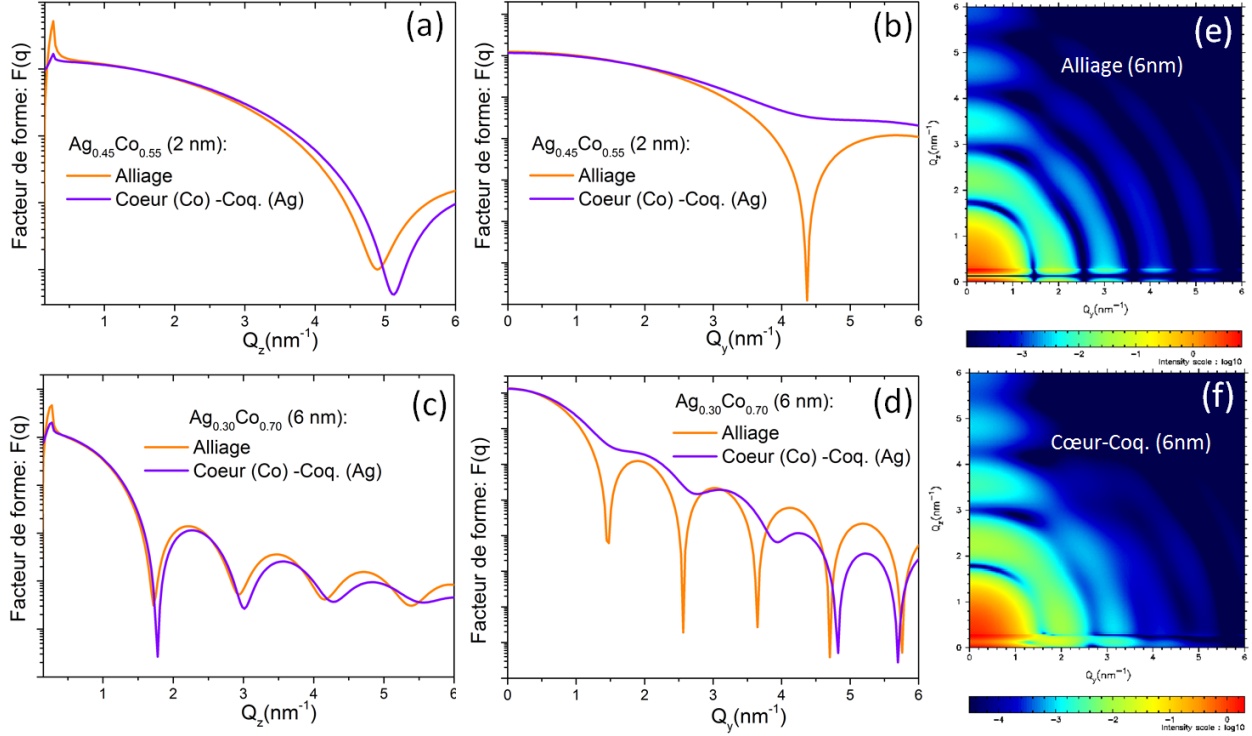


FIGURE 3.34 – Images et profils du facteur de forme de modèles de sphères tronquées ($H/D = 0.85$) de configurations chimiques alliées et de type cœur-coquille (Co-Ag), associés à des assemblées de nanoparticules AgCo de tailles et de compositions identiques : ((a),(b)) $D_{\text{Ag}_{0.45}\text{Co}_{0.55}} = 2$ nm, et ((c),(d),(e),(f)) $D_{\text{Ag}_{0.30}\text{Co}_{0.70}} = 6$ nm.

Les spectres de la figure 3.34 représentent les facteurs de forme associés à différents modèles de sphères tronquées ($H/D=0.85$) pour une configuration chimique alliée (en orange et spectre (e)) et cœur-coquille (Co-Ag) (en violet et spectre (f)), obtenus pour des assemblées de nanoparticules d'AgCo de compositions équivalentes et de même diamètre sans distribution de taille. Pour le modèle cœur-coquille (Co-Ag) de 2 nm, le diamètre du cœur de Co est de 1.5 nm et l'épaisseur de la couche d'Ag est de 0.25 nm soit l'équivalent d'une monocouche. Pour le modèle cœur-coquille (Co-Ag) de 6 nm, le diamètre du cœur de Co est de 5 nm et l'épaisseur de la couche d'Ag est de 0.50 nm, soit l'équivalent deux monocouches. Dans la direction Q_z , la variation de la densité électronique associée au modèle cœur-coquille se traduit par une atténuation prononcée du pic de Yoneda et un léger décalage des minima d'intensité vers les plus grandes valeurs de Q_z par rapport au modèle de densité électronique homogène (Figure 3.34 (a) et (c)). Dans la direction Q_y , les modèles cœur-coquille

constitués d'une coquille de 1 à 2 couches d'argent induisent un amortissement des oscillations du facteur de forme et un décalage des minima d'intensité pour les objets de grandes tailles ($D > 4$ nm) (Figure 3.34 (b) et (d)) qui sont observables sur les spectres 2D (Figure 3.34 (e) et (f)).

Le rôle de l'épaisseur de la coquille pour un diamètre total D fixe sur le facteur de forme est présenté sur les figures 3.35 (a) et (c), grâce à la comparaison de deux modèles de particules tronquées de 2 nm constituées d'un cœur de Co entouré d'une couche d'Ag (en violet) et de deux couches d'Ag (en rose). Selon la taille des objets, les densités électroniques et les volumes atomiques propres au métal au cœur et au métal de la coquille, les variations d'épaisseur de la coquille induisent une décroissance plus ou moins forte du facteur de forme entre deux minima, un décalage des positions des minima, et des variations de l'intensité du pic de Yoneda.

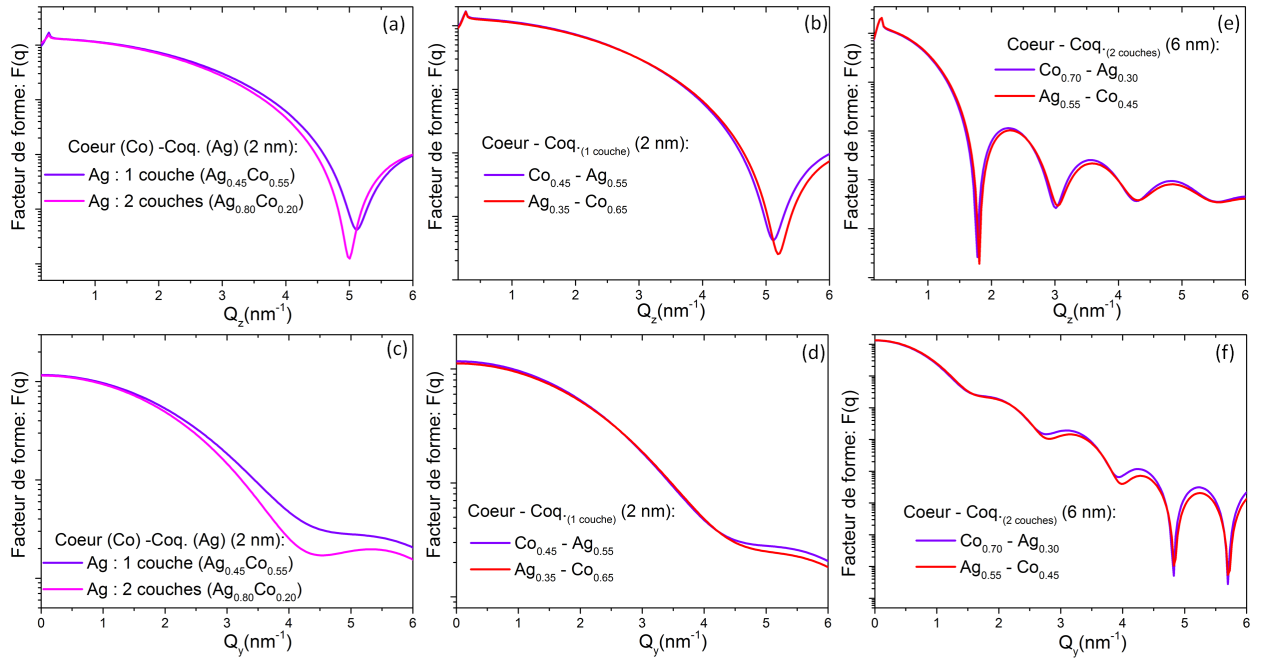


FIGURE 3.35 – Profils du facteur de forme pour différents modèles de sphères tronquées ($H/D = 0.85$) : (a) et (c) pour un diamètre $D=2$ nm et une configuration cœur-coquille avec une coquille d'Ag de 1 couche (violet) et de 2 couches (rose), (b) et (d) (resp. (e) et (f)) pour un diamètre $D=2$ nm (resp. $D=6$ nm) et les configurations cœur-coquille Co-Ag (violet) et Ag-Co (orange).

Cependant, les différences observées entre les facteurs de forme pour des modèles de configurations chimiques différentes dépendent des contrastes électroniques des métaux du nanoalliage étudié. Par exemple, si pour le système AgCo des différences sont observées en l'absence de distribution de taille entre un modèle allié et un modèle cœur-coquille, les deux configurations cœur-coquille (Co-Ag) (en violet) et (Ag-Co) (en orange) présentent des évolutions du facteur de forme comparables, et difficilement discernables, même pour des objets de 6 nm (Figures 3.35 (b),(c),(d), et (e)). Néanmoins, si les deux modèles cœur-coquille peuvent permettre une simulation correcte des spectres expérimentaux, les compositions des particules cœur-coquille (Co-Ag) et (Ag-Co) peuvent être significativement différentes selon la taille des objets. Dans l'hypothèse où les particules étudiées présentent majoritairement une même configuration chimique, parfois suggérée par les mesures GI-WAXS, l'un des modèles peut alors être exclu si sa composition est éloignée de celle de l'échantillon qui est déterminée par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (cf. chapitre 2).

3.5.4.4.3 Cas d'une coexistence de domaines monométalliques d'Ag et de Co

Le programme de simulation ne contient pas de modèle de configuration chimique avec une ségrégation des métaux sous forme de domaines monométalliques comme par exemple le modèle Janus. Il est possible de construire artificiellement un modèle où l'argent ne forme pas une couche qui recouvre le cobalt mais où il est regroupé en périphérie d'un domaine de cobalt (ou inversement), et qui correspond à une ségrégation des métaux dans les directions Q_y et Q_x parallèles au plan du substrat. Le modèle est obtenu à partir d'un modèle de sphère tronquée de configuration cœur-coquille, tel que l'épaisseur de la coquille dans la direction Q_z perpendiculaire au plan du substrat est nulle, soit $dH=0$ (Figure 3.36).

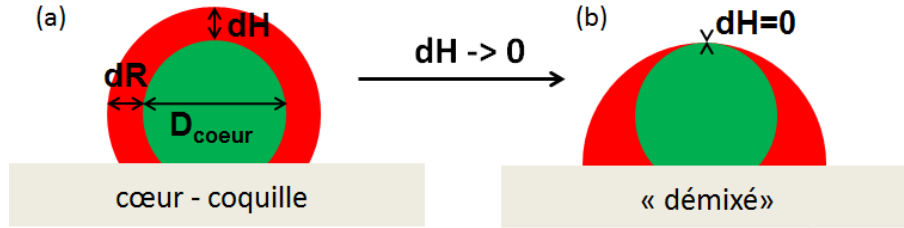


FIGURE 3.36 – Représentation schématique d'un modèle de sphère tronquée de configuration chimique (a) cœur-coquille, et (b) "démixée" parallèlement au plan du substrat.

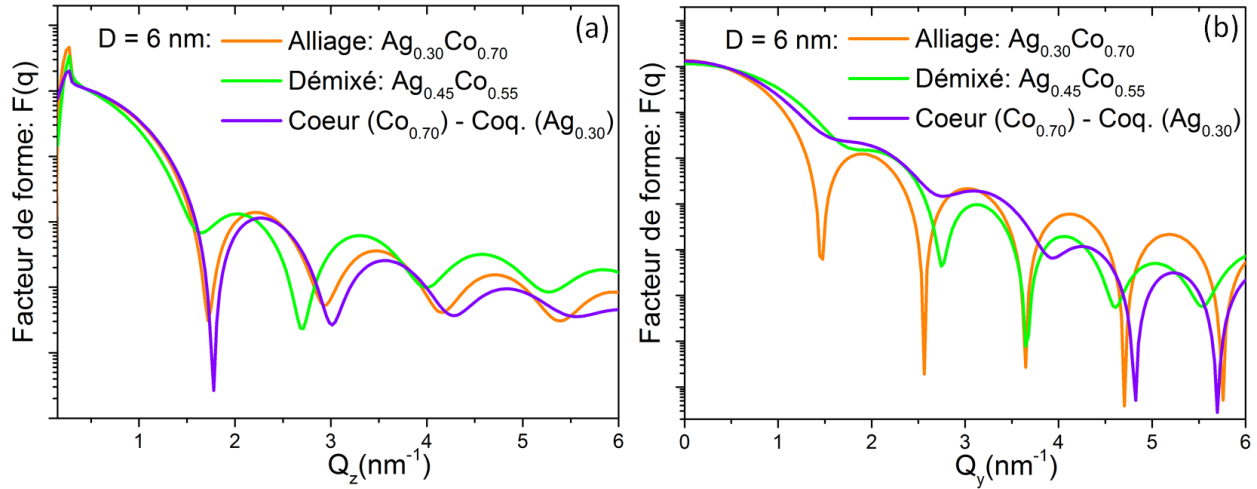


FIGURE 3.37 – Profils du facteur de forme pour des modèles de sphères tronquées ($H/D = 0.85$) de configuration chimique : (a) alliée ($D = 6$ nm), (b) cœur-coquille (Co-Ag) ($D_{Co} = 5$ nm, $dR_{Ag} = dH_{Ag} = 0.50$ nm), (c) "démixée" parallèlement au plan du substrat ($D_{Co} = 5$ nm, $dR_{Ag}=1$ nm, et $dH_{Ag} = 0$ nm). Dans cet exemple, le modèle "démixé" présente un domaine de Co de même taille que le cœur de Co du modèle cœur-coquille et une quantité d'Ag plus élevée.

Ce modèle ne correspond pas à une véritable ségrégation des métaux sous forme de domaines monométalliques ou de particules Janus, mais il est plus proche de la réalité que les modèles alliés ou cœur-coquille lorsque les images de TEM et les spectres GIWAXS suggèrent la présence de domaine d'Ag et de Co, et non la formation d'une couche d'un des métaux en surface d'un cœur constitué de l'autre métal. Ce modèle permet de limiter l'effet d'écrantage dans la direction Q_z du signal du métal situé au cœur de la particule à cause de la présence d'un second métal qui le recouvrirait, puisque l'intensité du pic de Yoneda est particulièrement affectée dans le cas d'une configuration cœur-coquille (Figure 3.37 (a)). Il s'agit alors d'observer l'effet d'une ségrégation des métaux parallèlement au plan du substrat (Figure 3.37 (b)) qui induit une atténuation des oscillations à faibles valeurs de Q par rapport au modèle allié, et des modulations d'intensité différente du modèle cœur-coquille à plus grandes valeurs de Q .

Limites de la sensibilité à la configuration chimique du nanoalliage.

Si les particules sont petites et la dispersion en taille est grande, il est difficile de discriminer les simulations associées à ces trois modèles (allié, cœur-coquille, "démixé" parallèlement au plan du substrat) puisque les oscillations du facteur de forme propres à chaque modèle sont "lissées" par les effets de dispersion en taille et par le désordre spatial (figure 3.38).

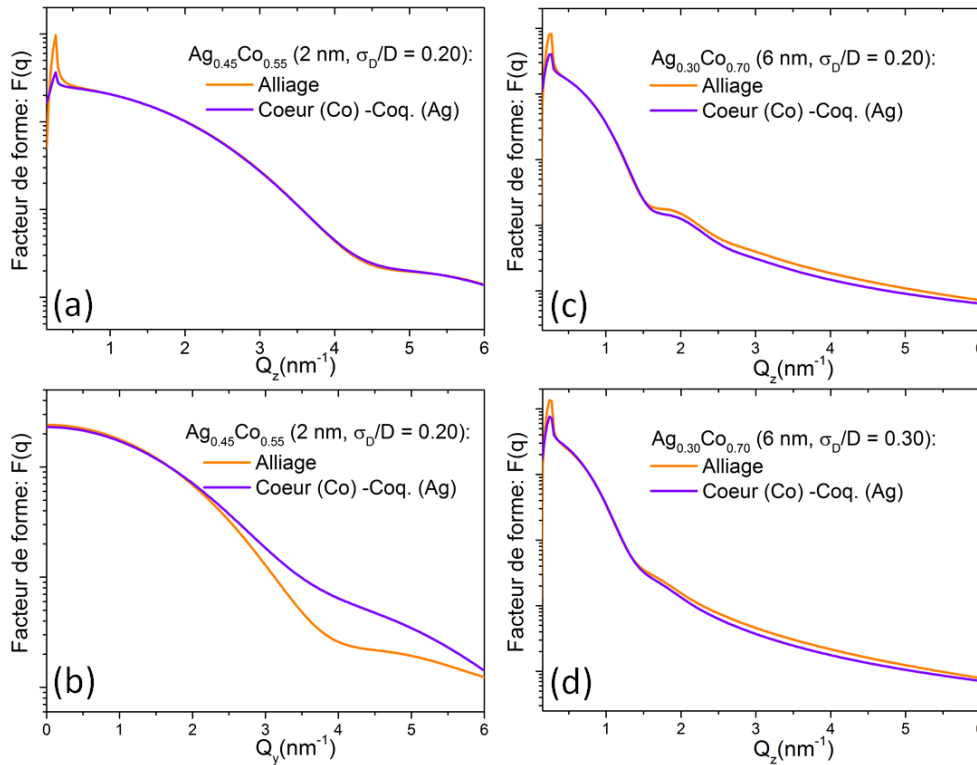


FIGURE 3.38 – Profils du facteur de forme dans les directions (a,c,d) Q_z et (b) Q_y de modèles de sphères tronquées ($H/D = 0.85$) de configuration chimique alliée (orange) et de type cœur-coquille (Co-Ag) (violet), associés à des assemblées de nanoparticules AgCo de différentes tailles et dispersions en taille : (a) et (b) $D_{\text{Ag}_{0.45}\text{Co}_{0.55}} = 2 \text{ nm}$ et $\sigma_D/D = 0.20$, (c) $D_{\text{Ag}_{0.30}\text{Co}_{0.70}} = 6 \text{ nm}$ et $\sigma_D/D = 0.20$, (d) $D_{\text{Ag}_{0.30}\text{Co}_{0.70}} = 6 \text{ nm}$ et $\sigma_D/D = 0.30$.

Finalement, à petite taille et selon la composition des nanoparticules étudiées, la diffusion aux petits angles ne permet pas toujours de déterminer la configuration chimique du nanoalliage. Néanmoins, dans une telle situation, les différents modèles de configuration chimique fournissent des valeurs du diamètre moyen D , de la hauteur H , et de la dispersion en taille σ_D/D des nanoparticules équivalentes. De même, la distance interparticule moyenne Λ et le désordre spatial ω_Λ sont similaires. Par conséquent, les informations sur la morphologie globale et la répartition spatiale des nanoparticules sur le substrat peuvent être déterminées sans considérer la configuration chimique absolue du système.

3.5.5 Procédure d'analyse des mesures GISAXS

L'analyse des mesures GISAXS s'effectue à l'aide de la simulation de deux profils extraits des spectres bidimensionnels expérimentaux (Figure 3.39) :

1. Le profil selon la direction Q_y correspond à une coupe à une valeur de Q_z constante, juste au-delà de la position pour laquelle est observée la surintensité de Yoneda résultant de la géométrie d'incidence rasante.
2. Le profil selon la direction Q_z correspond à une coupe à Q_y constant. Il est positionné sur le maximum du pic de corrélation des particules qui est identifiable sur la coupe selon Q_y .

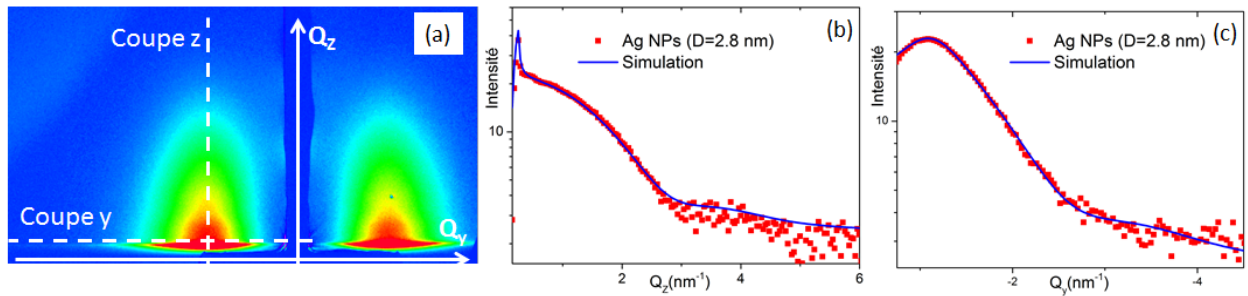


FIGURE 3.39 – (a) Spectre GISAXS de nanoparticules monométalliques d'Ag supportées sur un substrat de C/SiO₂/Si. (b) (resp. (c)) Profils des mesures GISAXS (en rouge) et des simulations (en bleu) dans la direction Q_z (resp. Q_y).

En résumé, d'après les images de microscopie électronique en transmission, le modèle de simulation adapté est celui d'un ensemble de sphères tronquées (de diamètre D , et de rapport d'aspect H/D) avec une distribution en taille de type gaussienne d'écart type moyen σ_D/D . La répartition spatiale des nanoparticules sur le substrat est simulée à l'aide du modèle du paracristal 1D, dans l'approximation LMA, où la distance interparticule moyenne Λ présente une distribution gaussienne d'écart type ω_Λ . Selon la taille et la composition des particules bimétalliques, différents modèles chimiques sont testés. Par exemple, pour un modèle cœur-coquille, deux paramètres supplémentaires associés à l'épaisseur de la coquille (dR et dH) sont ajustables. Enfin, un facteur d'échelle et un offset peuvent être appliqués aux spectres simulés.

Lorsqu'une simulation décrit correctement les données expérimentales, il est possible d'estimer sa validité en calculant la densité de particules et les quantités de matières qui correspondent aux paramètres de simulation utilisés, puis de les comparer à la densité de particules observée à l'aide des images TEM sur un échantillon similaire, et aux quantités de matière déterminées par des mesures de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford sur l'échantillon étudié :

1. La densité de nanoparticules peut être calculée à l'aide de la distance interparticules moyenne Λ dans le cadre de l'approximation du polyèdre de Voronoï [254]. Il s'agit de considérer que chaque particule constitue un noeud d'un réseau et que l'espace libre moyen autour d'une particule est équivalent à la surface " S " couverte par un carré centré sur la particule. Ce carré peut être assimilé au polyèdre de Voronoï [15]. Le nombre de particules par unité de surface S est alors $1/\Lambda^2$. La valeur de la densité obtenue est similaire à celle observée par les mesures TEM lorsque les échantillons présentent une population de nanoparticules isolées et donc non ramifiées. Dans le cas contraire, aucun modèle de simulation de la fonction d'interférence n'est adapté à la situation. La simulation du profil GISAXS expérimental dans la direction Q_y est alors difficile, et l'estimation absolue des paramètres D et Λ est moins fiable que la valeur de la hauteur H déterminée grâce au profil selon Q_z .
2. Les quantités de matière sont ensuite calculées à partir du volume atomique des différents éléments présents dans les particules, et des paramètres morphologiques moyens des nanoparticules (D , H , σ_D/D , et aussi dR et dH pour une configuration chimique ségrégée). La troncature des nanoparticules sur le support est donc prise en compte pour calculer le volume des objets, et la distribution en taille des particules est considérée grâce à une pondération par une distribution gaussienne. Lorsque les quantités de matière moyennes des différents métaux à l'échelle d'une nanoparticule sont calculées, il s'agit ensuite de les multiplier par la densité de particules $1/\Lambda^2$ afin de les convertir en quantité d'atomes par unité de surface, puis de les comparer aux quantités déterminées par RBS.

3.6 Expériences de diffusion anormale des rayons X en rayonnement synchrotron

Intérêt du rayonnement synchrotron pour l'étude des nanoparticules

Le rayonnement X produit dans les synchrotrons est un faisceau collimaté d'une forte brillance contenant un nombre de photons bien supérieur aux sources de rayons X des instruments de laboratoire conventionnels [255]. La brillance de ce rayonnement est alors particulièrement adaptée à l'étude de faibles quantités de matière puisqu'elle garantit un grand nombre d'interactions photons X-atomes qui permet d'obtenir par exemple un signal de diffusion intense en un temps d'acquisition réduit. En outre, le rayonnement synchrotron possède des propriétés particulières comme sa flexibilité en longueur d'onde de l'infrarouge jusqu'aux rayons X durs, sa polarisation, sa cohérence, et sa structure temporelle qui accroissent ses potentialités pour l'analyse de la structure et des propriétés des matériaux [256].

3.6.1 Dispositif expérimental de la ligne de lumière SixS

La ligne de lumière SixS (Surfaces and Interfaces X-rays Scattering) est l'une des vingt-neuf lignes du synchrotron SOLEIL à ce jour. SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE) est un synchrotron de troisième génération dont la caractéristique est la présence d'éléments magnétiques appelés onduleurs, qui permettent de créer un faisceau de rayons X plus intense, cohérent, et mieux focalisé que les générations précédentes [257], [258].

La ligne SixS est spécialisée dans l'analyse structurale, morphologique, et physico-chimique des nano-objets, des surfaces, et des interfaces par les méthodes de réflectivité des rayons X et de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles, en géométrie d'incidence rasante [181]. Cette géométrie spécifique est particulièrement adaptée à l'étude d'objets supportés et de films minces [259], [260], [261], [262].

3.6.1.1 Les principaux composants optiques

La ligne de lumière SixS (Figure 3.42) est optimisée pour exploiter un faisceau de rayons X durs, sur une gamme d'énergie de 5 keV à 20 keV, obtenu grâce à un onduleur U20 situé en amont de la tête de ligne dans l'anneau de stockage du synchrotron. La longueur d'onde (i.e. l'énergie) du faisceau est ensuite sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à cristaux de Si.

L'onduleur U20 est composé d'une succession de 98 couples d'aimants (dipôles) juxtaposés avec une période de 20 mm. La distance entre les deux rangées d'aimants de l'onduleur est variable et est appelée "gap" de l'onduleur (Figure 3.40). Le champ magnétique intense qui règne entre les deux rangées d'aimants induit une oscillation périodique de la trajectoire des électrons circulant dans l'anneau du synchrotron. Chaque fois que les paquets d'électrons se déplacent de façon non rectiligne ou non uniforme, leur énergie varie ce qui génère un rayonnement synchrotron. La répartition spatialement périodique des dipôles permet d'obtenir une multitude de sources de rayons X cohérentes. Les interférences constructives de ces différentes sources produisent un spectre de raies X très intenses dont les énergies sont fonction du gap de l'onduleur.

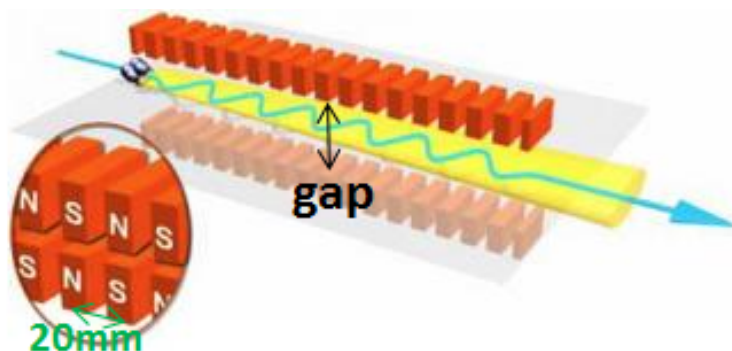


FIGURE 3.40 – Représentation schématique d'un onduleur constitué d'une succession de dipôles et du mouvement d'oscillation périodique d'un électron sous l'effet du champ magnétique existant.

Le monochromateur de la ligne SixS est constitué de deux cristaux de silicium (111) refroidis à l'azote liquide. D'après la loi de Bragg, il est possible de sélectionner les photons X du spectre de raies de l'onduleur qui correspondent à l'énergie souhaitée en choisissant l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X et les plans (111) des cristaux de Si. Par exemple, la figure 3.41 (a) représente le spectre de raies observé en sortie du monochromateur en fonction de l'énergie qui est obtenu en faisant varier l'angle entre les cristaux et le faisceau X pour un gap de l'onduleur de 5.5 mm. Le spectre obtenu est une succession des différentes harmoniques paires et impaires sur une gamme en énergie de 5keV à 20keV.

La modification du gap de l'onduleur entraîne un décalage des harmoniques en énergie. La figure 3.41 (b) représente une cartographie de l'évolution de l'intensité du faisceau X en sortie du monochromateur pour les différents couples de valeurs "gap/énergie" de la ligne de lumière SixS. L'optimisation du flux de photons X et de la forme du faisceau dépend alors du choix du gap de l'onduleur à une énergie donnée. Cependant, la valeur du gap choisie n'est pas celle garantissant l'intensité maximale (cf. croix rouge sur l'harmonique 5 de la figure 3.41 (a)) car le faisceau associé est déformé. Il présente une distribution d'intensité spatialement inhomogène et anisotrope (Figure 3.41 (a)). Il est préférable de choisir une valeur de gap de l'onduleur qui permette d'obtenir un faisceau X isotrope, et dont la distribution d'intensité radiale s'apparente à une gaussienne (Figure 3.41 (a)). Il s'agit alors de travailler avec une valeur de gap qui correspond au flanc bleu de l'harmonique considérée (cf. flèche bleue sur l'harmonique 5 de la figure 3.41 (a)). L'optimisation du couple "gap/énergie" est déterminante pour les expériences de diffusion anormale puisqu'elle garantit que l'intensité du faisceau et sa forme soient comparables aux différentes énergies, et que l'illumination de l'échantillon situé en aval soit d'autant moins dépendante de l'énergie du rayonnement incident (cf. page 170, section 3.6.2). En outre, la calibration en énergie du faisceau X nécessite le parallélisme des plans (111) des deux cristaux de silicium pour chaque angle du monochromateur. Le réglage du parallélisme est assuré à l'aide de deux moteurs qui permettent d'aligner les cristaux dans les différentes directions de l'espace.

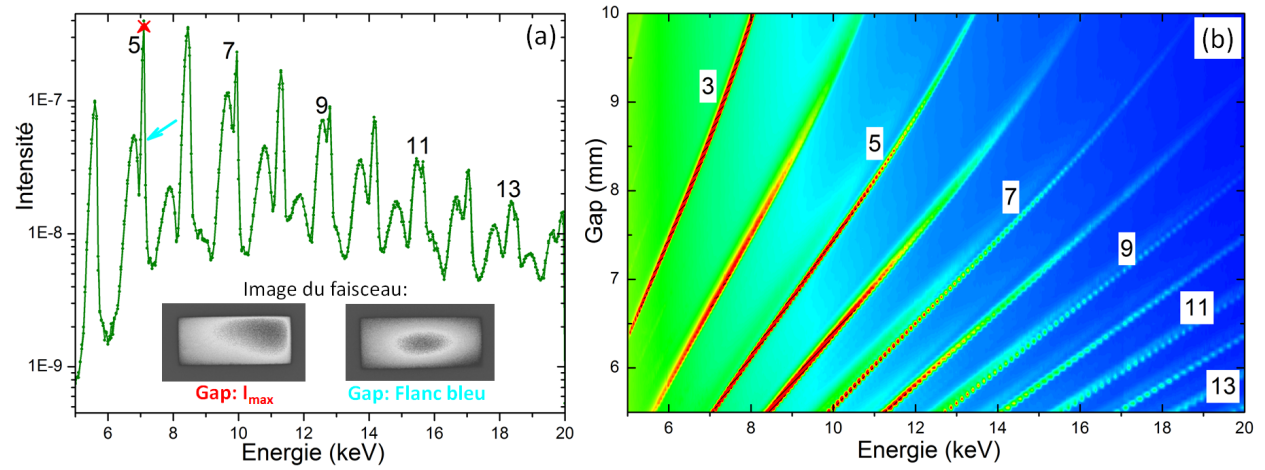


FIGURE 3.41 – (a) Intensité du faisceau X à la sortie du monochromateur en fonction de l'énergie pour un gap de l'onduleur égal à 5.5 mm. (b) Evolution de l'intensité du faisceau X en fonction du gap de l'onduleur U20 et de l'énergie de la ligne de lumière SixS. Le spectre (a) est donc une section de la figure (b). Les harmoniques impaires sont numérotées en noir. A une énergie de 7 keV, c'est l'harmonique 5 qui est utilisée. Les images 2D sont des clichés du faisceau X à 7 keV pour un gap correspondant soit au maximum d'intensité (croix rouge), soit à la valeur située à mi-hauteur sur le flanc bleu (flèche bleue).

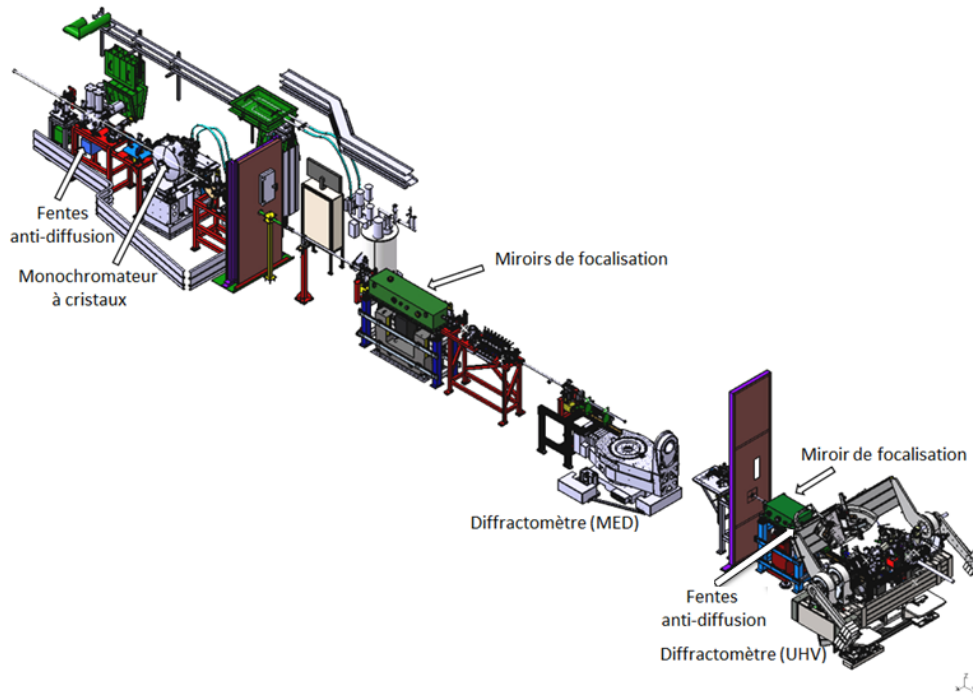


FIGURE 3.42 – Représentation schématique des principaux éléments de la ligne de lumière SixS.

La focalisation et la propreté du faisceau en aval du monochromateur sont améliorées à l'aide de différents jeux de fentes d'anti-diffusion et d'une succession de miroirs de focalisation horizontale et verticale. Ces miroirs de silicium sont un atout non négligeable pour les mesures de diffusion anormale, et ils possèdent deux rôles majeurs. D'une part, ils permettent de contrôler la focalisation du faisceau en fonction de la courbure des miroirs, indépendamment de l'énergie du rayonnement incident. La focalisation est donc achromatique. D'autre part, ils garantissent la réjection des harmoniques d'ordre supérieur à la réflexion fondamentale des cristaux du monochromateur en exploitant les propriétés de réflectivité de la couche de surface des miroirs, sachant que l'angle d'incidence du faisceau sur les miroirs est fixé à 3 mrad ($\sim 0.17^\circ$). Les miroirs sont constitués de deux pistes : une piste en silicium, et une piste en silicium recouverte d'une fine couche de Rh. En pratique, à 7 keV (resp. 16 keV) la piste de Si (resp. de Rh) est utilisée afin de garantir une réflexion totale à l'énergie de travail (Figures 3.43 (a) et (b)), et une réflexion négligeable au-delà de 10 keV (resp. 21 keV) (Figure 3.43). En particulier, l'harmonique 3 et les suivantes ne sont pas réfléchies, et l'intensité de l'harmonique 2 est négligeable sur la ligne de lumière.

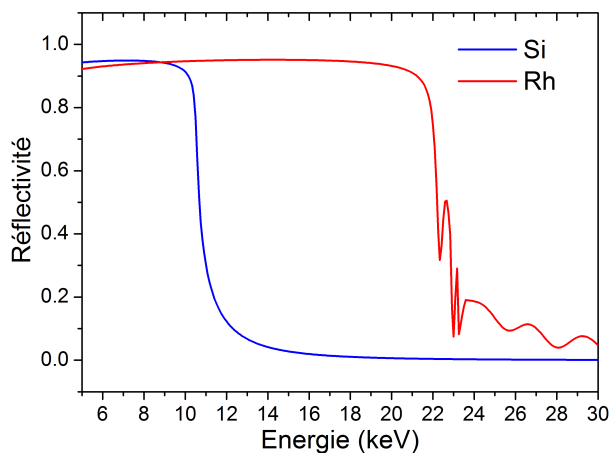


FIGURE 3.43 – Réflectivité d'un miroir de Si seul (en bleu), et recouvert d'une couche de Rh de 50 nm d'épaisseur (en rouge), en fonction de l'énergie du rayonnement X pour un angle d'incidence de 3 mrad.

3.6.1.2 Diffractomètres et détecteurs

La ligne de lumière SixS possède deux diffractomètres situés dans des cabanes expérimentales distinctes (Figure 3.42). Le diffractomètre MED (Multi-Environment Diffractometer), situé dans la cabane la plus en amont, est conçu pour étudier des échantillons à l'air ou pour accueillir différents environnements mobiles comme par exemple des chambres de réactivité, des dispositifs d'essais mécaniques, ou des enceintes destinées à l'analyse d'échantillon dans un environnement liquide [181].

Le second diffractomètre nommé UHV (Figure 3.44), utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, permet d'étudier des échantillons situés dans des chambres sous ultravide. L'enceinte de cette chambre est en partie constituée de deux fenêtres de béryllium (Be) qui permettent l'entrée et la sortie du rayonnement X tout en garantissant un excellent maintien de l'ultravide. L'ensemble du bâti expérimental sous ultra-vide est présenté dans la section 2.1.4.2. La géométrie expérimentale des mesures de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles est représentée schématiquement sur la figure 3.44 :

- μ : est l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon. Il s'agit de l'angle α_i sur la figure 3.25 qui n'excède pas quelques dixièmes de degré en géométrie d'incidence rasante.
- γ : est l'angle d'émergence du rayonnement diffusé par rapport à la surface de l'échantillon. Il s'agit de l'angle α_f sur la figure 3.25.
- δ : est l'angle entre les projections du faisceau incident et du faisceau diffusé dans le plan de l'échantillon (Figure 3.25).

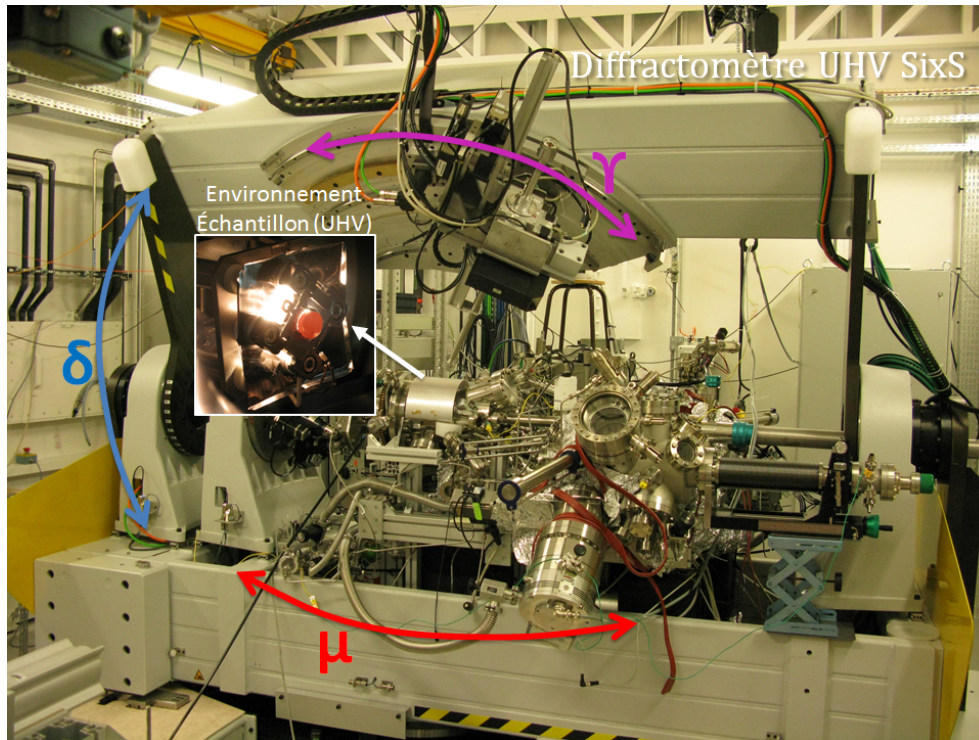


FIGURE 3.44 – Diffractomètre UHV de la ligne de lumière SixS.

Le faisceau de rayons X rencontre l'échantillon avec un angle d'incidence rasant μ , puis l'intensité diffusée est collectée en réflexion. La mesure de l'intensité aux grands angles s'effectue à différents angles δ dans la direction parallèle au plan du substrat pour un angle γ fixé. La diffusion aux petits angles s'effectue à l'aide d'un détecteur bidimensionnel positionné dans l'axe du faisceau incident. Une des spécificités de la ligne de lumière SixS est la possibilité de mesurer simultanément l'intensité diffusée aux petits angles et aux grands angles en géométrie d'incidence rasante (Figure 3.45).

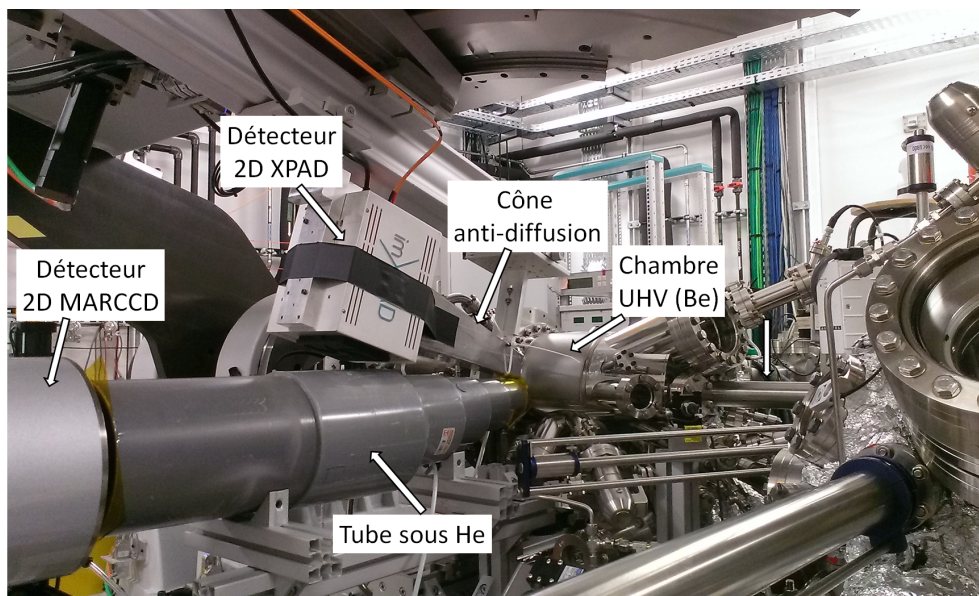


FIGURE 3.45 – Diffractomètre UHV et dispositif de détection de l'intensité diffusée. L'intensité aux grands angle est mesurée lors du balayage en δ du détecteur bidimensionnel XPAD S140. Un cône anti-diffusion est fixé au détecteur pour améliorer la qualité du signal et limiter le signal de diffusion des éléments autres que l'échantillon. L'intensité diffusée aux petits angles est mesurée avec le détecteur bidimensionnel MarCCD 165. Un tube rempli d'He permet de limiter la diffusion de l'air entre l'échantillon et le détecteur.

3.6.1.3 Mesure de l'intensité diffusée aux petits angles

L'intensité diffusée aux petits angles est mesurée à l'aide d'un détecteur bidimensionnel de type MarCCD 165 constitué de (4096×4096) pixels tel que la dimension de chaque pixel est $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$. Les images sont mesurées avec un "binning" 2 pixels par 2 pixels, ce qui équivaut à une image de (2048×2048) points avec une taille par point de $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$.

Les acquisitions des images GISAXS consistent à mesurer une intensité très faible autour des faisceaux réfléchi et direct très intenses. Il est donc nécessaire de masquer ces deux faisceaux. Il est aussi essentiel de réduire toutes les sources de diffusion autres que celle de l'échantillon, notamment la diffusion issue de l'interaction entre le faisceau direct, ou le faisceau réfléchi, avec les fenêtres de Be. Afin d'optimiser la qualité des mesures GISAXS, plusieurs éléments ont été installés au fur et à mesure des différentes campagnes d'expériences (Figure 3.46) :

- Une fente de $150\ \mu\text{m}$ en tungstène installée dans la chambre UHV derrière la fenêtre d'entrée en Be qui permet de couper la diffusion de cette fenêtre.
- Un puits en tungstène d'une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$ est installé dans la chambre juste en amont de la fenêtre en Be de sortie, et permet d'absorber un maximum du faisceau direct.
- Selon l'énergie de travail, un tube rempli d'He et fermé aux extrémités par des feuilles de Kapton peut être positionné entre la sortie la chambre UHV et le détecteur afin de limiter la diffusion de l'air.
- Un second puits est placé devant le détecteur MarCCD afin de le protéger et d'absorber éventuellement l'intensité résiduelle des faisceaux incident et réfléchi.

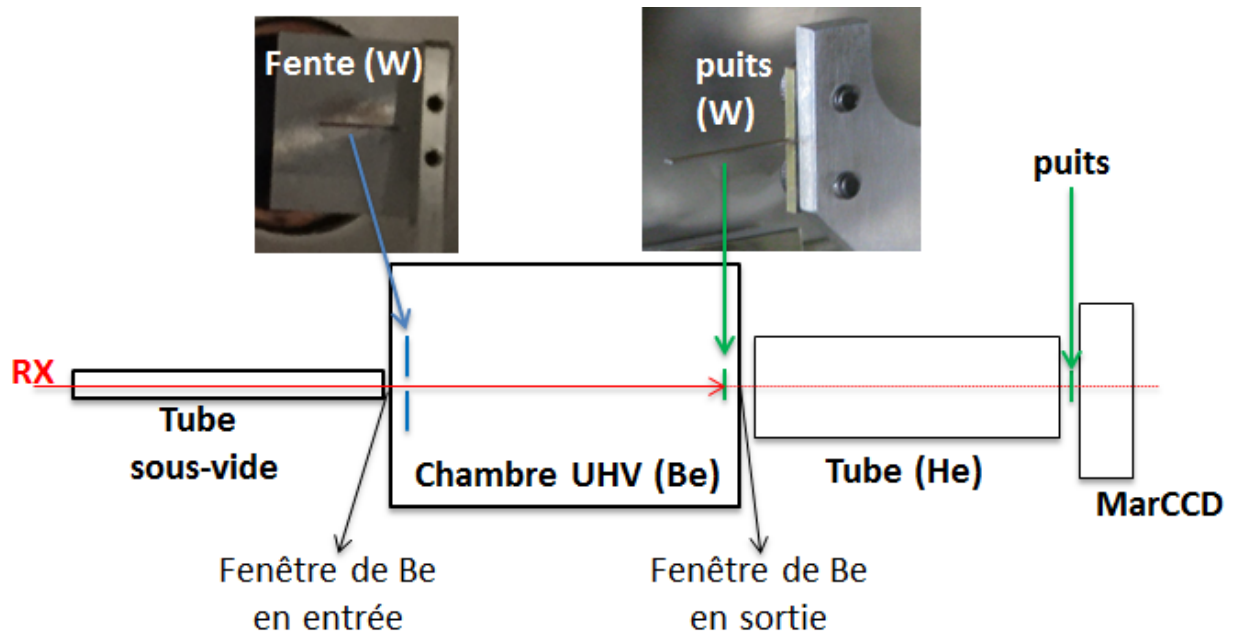


FIGURE 3.46 – Représentation schématique du trajet du faisceau direct dans la chambre UHV (Be) et des dispositifs installés pour optimiser le signal GISAXS.

3.6.1.4 Mesure de l'intensité diffusée aux grands angles

Au cours des premières expériences de diffusion des rayons X, les mesures aux grands angles ont d'abord été collectées à l'aide d'un détecteur ponctuel constitué d'un scintillateur YAP couplé à un photomultiplicateur. Cependant, les premières analyses des données de la diffusion anormale ont démontré qu'il était crucial d'améliorer la statistique des mesures et de multiplier le nombre d'énergies auxquelles étaient réalisées les mesures A-GIWAXS. Un détecteur hybride bidimensionnel XPAD S140 constitué de (240×560) pixels avec une dimension par pixel de $130\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$ a ensuite été utilisé afin d'augmenter la statistique de comptage et d'accroître la rapidité d'acquisition des mesures.

La collecte de l'intensité diffusée s'effectue au cours du balayage selon l'angle δ du détecteur. L'angle de diffusion 2θ ($\cos(2\theta) = \cos(\mu) \cos(\delta) \cos(\gamma) - \sin(\mu) \sin(\gamma)$) est approximé égal à l'angle

δ puisque les mesures sont collectées en incidence rasante et en émergence rasante, soit à des angles μ et γ faibles (\sim quelques dixièmes de degrés).

Les mesures de l'intensité diffusée $I(2\theta)$ sont transformées en fonction du vecteur de diffusion $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta)$. Cette transformation $I(2\theta) \rightarrow I(q)$ permet de s'affranchir des effets de l'énergie incidente sur l'angle de diffusion des spectres GIWAXS, en particulier lors des expériences de diffusion anormale.

Facteur de polarisation :

Dans le cadre des expériences de ce travail de thèse, la polarisation du rayonnement X incident est linéaire et parallèle au plan de l'orbite des électrons dans le synchrotron. Etant donné que la détection du rayonnement s'effectue dans un plan perpendiculaire à la polarisation, aucune correction n'est nécessaire. Le facteur de polarisation est égal à 1.

Les corrections géométriques appliquées aux spectres GIWAXS mesurés à l'aide du détecteur ponctuel pour tenir compte des effets associés à l'influence de la taille de l'échantillon en géométrie d'incidence rasante et à l'inhomogénéité spatiale du faisceau sur l'échantillon sont explicités dans l'annexe B.

Mesures GIWAXS avec le détecteur bidimensionnel.

Reconstruction du profil GIWAXS à partir des images 2D de l'XPAD :

La figure 3.47 présente une image 2D collectée à l'aide du détecteur XPAD dont les pixels sont identifiés par des coordonnées (X,Y). Le plan de l'XPAD est tangent à la sphère centrée sur l'échantillon si bien que les deux axes X et Y sont respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Pour l'ensemble des mesures réalisées avec ce détecteur, la géométrie de l'expérience est telle que :

- la direction X de plus grande dimension (560 pixels) correspond à une variation de l'angle δ et permet de mesurer les variations de l'intensité diffusée dans la direction parallèle au plan du substrat.
- la direction Y de plus petite dimension (240 pixels) correspond à une variation de l'angle γ , et plus exactement de $\tan(\gamma)$ et permet de mesurer les variations de l'intensité diffusée dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.
- la distance échantillon/XPAD est de l'ordre de 50cm et correspond à une ouverture en angle $\Delta\delta \sim 7.5^\circ$ soit environ 0.015° par pixel, et à une ouverture en angle $\Delta\gamma \sim 3^\circ$.

Le détecteur XPAD acquiert une succession d'images 2D au cours d'un balayage de l'angle δ . Afin de reconstruire le profil $I(\delta)$ de l'intensité diffusée aux grands angles par les nanoparticules, d'optimiser la statistique de mesure, et le ratio signal sur bruit, trois étapes sont nécessaires :

1. Pour chaque image, l'intensité diffusée à un angle δ_i est la moyenne de l'intensité de l'ensemble des pixels (X_i,Y) dont la position X_i correspond à l'angle δ_i , et dont les positions en Y correspondent à différents angles γ dans une bande d'intégration choisie. Cette bande d'intégration qui s'étend sur un intervalle de 50 pixels dans la direction Y (Y=[120;170]) est indiquée sur la figure 3.47. En outre, la figure 3.48 permet de visualiser l'évolution de l'intensité du signal diffusé par un substrat de C/SiO₂/Si en fonction de l'angle δ pour différentes bandes

d'intégration sur des largeurs de 30 pixels dans la direction Y. La bande ($Y=[120;170]$) est choisie de sorte que les pics de diffusion parasites très fins qui résultent des supports en Ta soient les plus faibles possible, et que le signal du substrat qui augmente avec l'angle γ soit également minimisé. A de faibles valeurs de γ , la détection s'effectue en géométrie d'émergence rasante, et permet d'augmenter le signal des nanoparticules par rapport à celui du substrat.

2. Etant donné que chaque image correspond à une couverture en angle $\Delta\delta \sim 7.5^\circ$ et que le pas de balayage est inférieur ou égal à 1° selon les conditions d'acquisition, la statistique de comptage peut être améliorée en utilisant le recouvrement de l'intensité détectée à un angle δ_i sur l'ensemble des images effectuées. La figure 3.49 (a) permet de visualiser le recouvrement des profils GIWAXS obtenus pour différentes images 2D prises au cours du balayage en δ du détecteur XPAD.
3. Etant donnée la taille des pixels, l'échantillonnage dans la direction X est très élevé, et peut être réduit tout en conservant un nombre de points suffisant pour garantir une bonne résolution des pics de diffusion. Il est alors possible d'améliorer la statistique des mesures à l'aide d'une procédure de "binning", de sorte que l'intensité associée à chaque point du nouvel échantillonnage soit la moyenne de l'ensemble des points appartenant à l'intervalle considéré (Figure 3.49 (b)).
4. Les erreurs systématiques dues à l'inhomogénéité des pixels du détecteur peuvent être atténuées en effectuant des mesures "à la volée" (mode "fly"). Ce balayage continu permet de diminuer le pas de balayage et d'accroître le nombre de mesures, tout en diminuant le temps d'acquisition en s'affranchissant des temps morts à chaque déplacement. Un nombre important d'images est nécessaire pour ne pas perdre en résolution par rapport au mode d'acquisition en "pas à pas".

La mesure de l'intensité diffusée aux grands angles est effectuée selon un profil rectiligne sans considérer les variations de la courbure des anneaux en fonction de l'angle de diffusion comme indiqué sur la représentation schématique d'anneau de diffusion de Debye-Scherrer (Figure C.1). L'influence de ces effets de courbure sur les spectres GIWAXS est étudiée dans l'annexe C. Les calculs effectués démontrent que les effets sur les spectres GIWAXS sont négligeables.

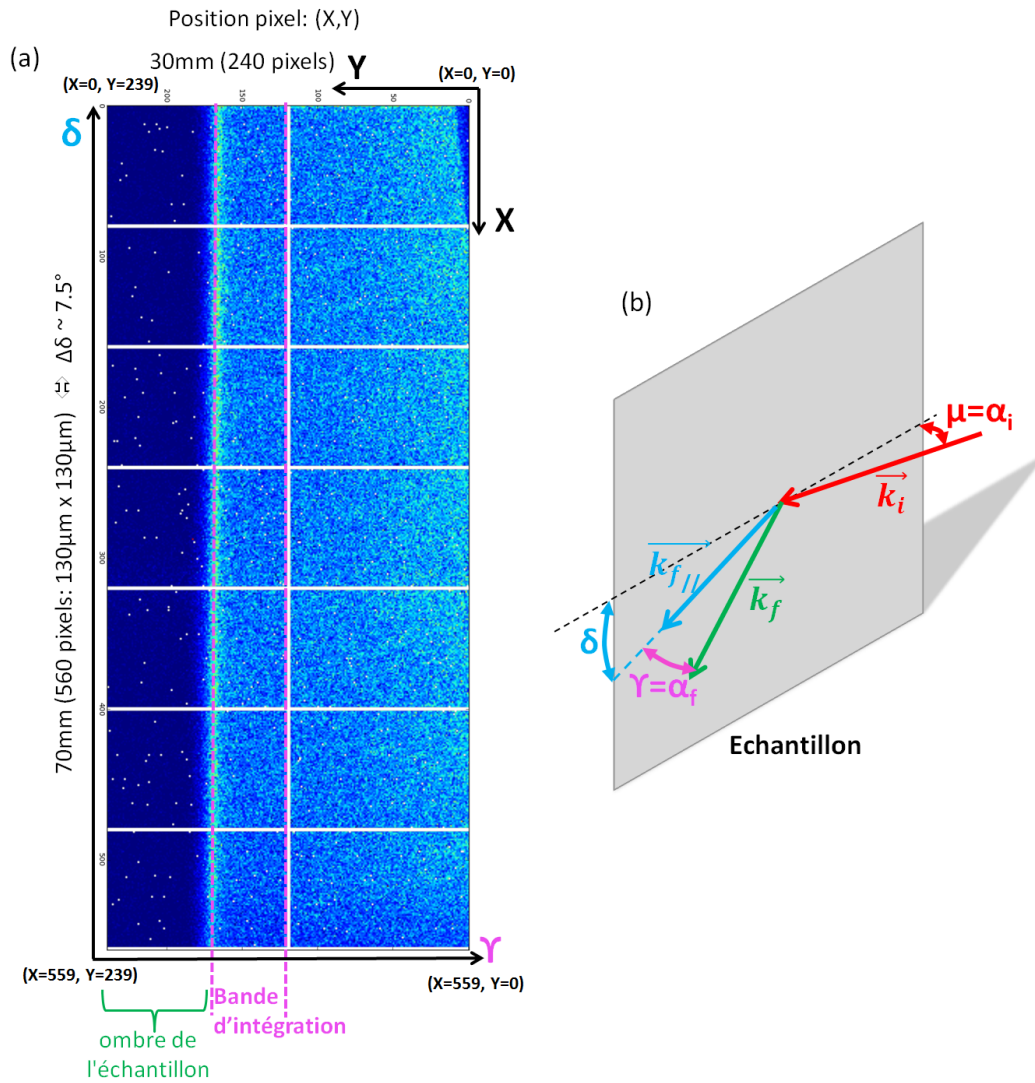


FIGURE 3.47 – (a) Image 2D mesurée à l’aide du détecteur XPAD. Les directions associées aux angles δ et γ sont indiquées, ainsi que la bande d’intégration choisie pour reconstruire le profil 1D du spectre GIWAXS mesuré. Pour $Y > 180$ pixels, la portion du détecteur concernée est située derrière l’échantillon (Ombre de l’échantillon). Les images mesurées sont vues comme si l’observateur se situait à la place de l’XPAD. (b) Représentation de la géométrie d’incidence du faisceau X sur l’échantillon, et du rayonnement diffusé dans la direction hors du plan de l’échantillon selon un angle γ , et dans la direction parallèle au plan de l’échantillon selon un angle δ .

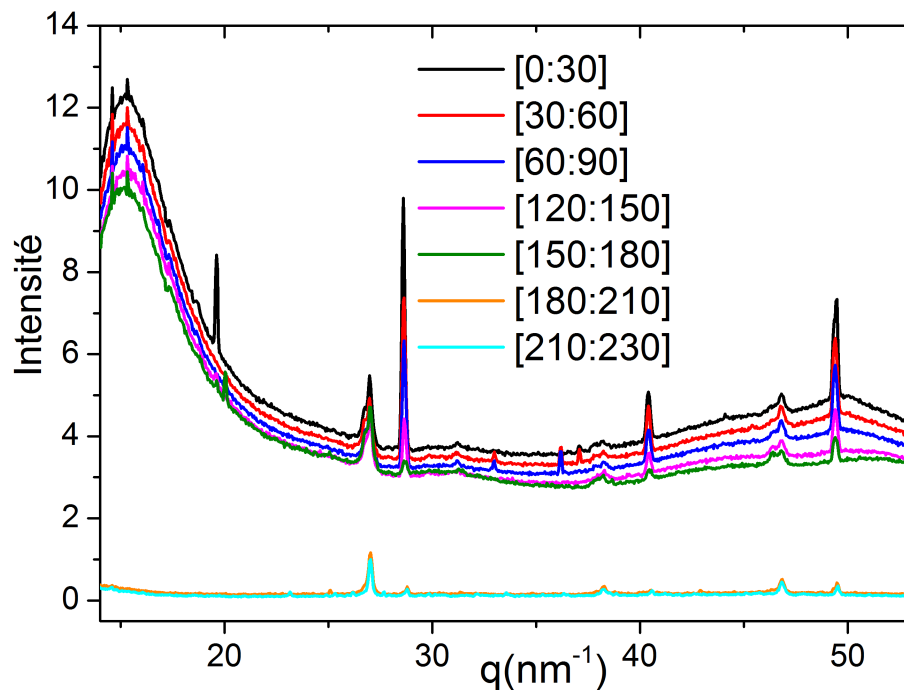


FIGURE 3.48 – Spectres GIWAXS du substrat de C/SiO₂/Si, en fonction de l'angle δ pour différentes bandes d'intégrations $[Y_1 : Y_2]$ dans la direction Y perpendiculaire au plan du substrat.

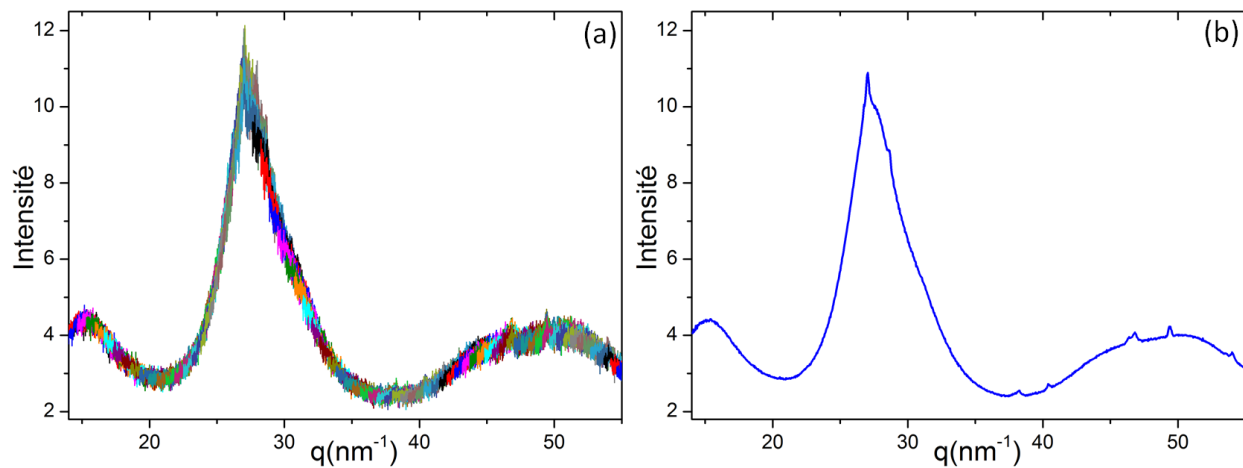


FIGURE 3.49 – (a) Recouvrement des portions de spectres GIWAXS de nanoparticules d'AgCo mesurées au cours du balayage en δ du détecteur XPAD. (b) Profils GIWAXS obtenu après la procédure de "binning" sur l'ensemble des points expérimentaux de la figure (a).

Rôle de la taille de l'échantillon et de la distance du détecteur sur la résolution .

Expérimentalement, les spectres GIWAXS mesurés sur les échantillons AgCo à 16.0 keV avec le détecteur ponctuel présentent une résolution des pics de diffusion meilleure que les spectres GIWAXS mesurés à 7 keV avec le détecteur bidimensionnel. Cette perte de résolution est causée par une diminution de la distance entre l'échantillon et le détecteur (1000 mm à 16 keV et 500 mm à 7 keV) car les échantillons étudiés sont larges (10 mm x 10 mm).

La résolution $\Delta\delta$ ($=\delta_2 - \delta_1$) est donnée par la relation suivante (Figure 3.50) :

$$\Delta\delta = \frac{L_{det} + l \sin(\delta)}{D} \quad (3.60)$$

où D est la distance entre l'échantillon et le détecteur, l est la taille de l'échantillon illuminé, et L_{det} est la largeur des fentes du détecteur.

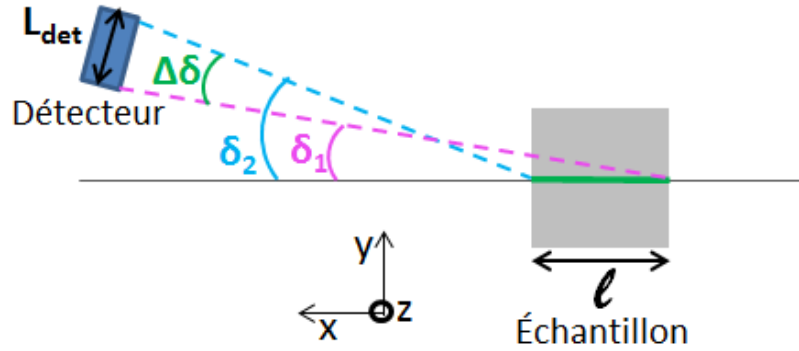


FIGURE 3.50 – Schéma de la géométrie de détection des mesures GIWAXS et de la résolution en angle $\Delta\delta$ qui est fonction de la longueur l de l'échantillon, de la distance entre l'échantillon et le détecteur, et de la largeur des fentes du détecteur L_{det} .

Pour le détecteur bidimensionnel, L_{det} est égale à la taille d'un pixel ($130 \mu\text{m}$). Intrinsèquement, la résolution du détecteur bidimensionnel est meilleure, mais le détecteur était placé à une distance D (500 mm) deux fois plus petite, si bien que la résolution des pics de diffusion $\Delta\delta$ est finalement moins bonne. L'évolution de $\Delta\delta$ pour les deux configurations de mesure est présentée sur la figure 3.51 (a). De plus, les mesures avec le détecteur ponctuel étaient réalisées à haute énergie (16 keV) alors que celles avec le détecteur bidimensionnel étaient collectées à basse énergie (7 keV), si bien qu'il est nécessaire de considérer l'écart de résolution Δq dans l'espace réciproque (Figure 3.51 (b)) afin d'expliquer les différences constatées sur la largeur des pics pour les échantillons AgCo. À 30 nm^{-1} , la résolution Δq avec l'XPAD est de l'ordre de 0.5 nm^{-1} alors que celle avec le détecteur ponctuel est de l'ordre de 0.3 nm^{-1} . Une résolution $\Delta q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ est de l'ordre de $1/8$ à $1/6$ de la largeur à mi-hauteur (~ 4 à 3 nm^{-1}) des pics de diffusion de nanoparticules AgCo d'une taille de l'ordre de 2 nm à 4 nm (cf. chapitre 4).

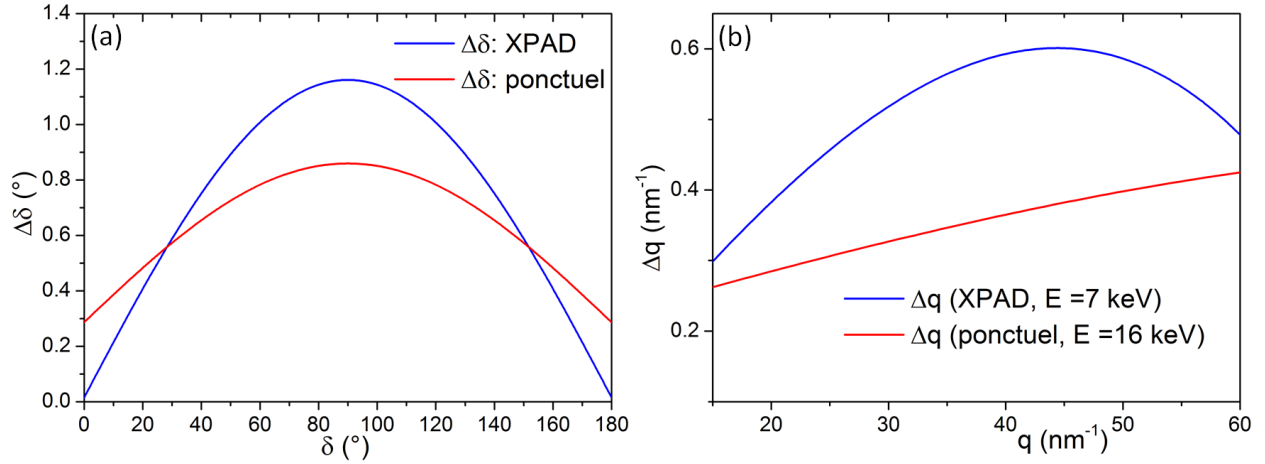


FIGURE 3.51 – (a) Résolution estimée en angle ($\Delta\delta$) pour le détecteur ponctuel avec une fente de 5 mm situé à 1000 mm de l'échantillon et le détecteur bidimensionnel XPAD situé à 500 mm de l'échantillon. (b) Résolution en vecteur d'onde (Δq) pour les spectres mesurés à 7 keV avec le détecteur bidimensionnel et à 16 keV avec le détecteur ponctuel.

3.6.1.4.1 Avantages du détecteur bidimensionnel

La surface de détection de l'XPAD garantit un taux de comptage élevé en un temps réduit. Comparativement au détecteur ponctuel, la surface de détection de l'XPAD est vingt fois plus grande, si bien que pour un temps d'acquisition deux fois plus court la statistique de mesure est améliorée d'un facteur dix pour une distance échantillon-détecteur équivalente. Comme le détecteur XPAD était deux fois plus proche de l'échantillon que le détecteur ponctuel, la statistique des mesures était quarante fois plus grande. Par conséquent, le détecteur XPAD a été privilégié, en particulier lors des campagnes de mesures de diffusion anormale qui nécessitent de multiplier les acquisitions aux différentes énergies, et pour lesquelles la qualité des mesures est cruciale.

3.6.2 Mise en œuvre expérimentale de la diffusion anormale des rayons X

3.6.2.1 Conditions de mesures des différentes expériences (énergies et détecteurs).

Deux campagnes d'expériences sur la ligne de lumière SixS ont eu lieu au cours de ce travail de thèse. Les conditions d'énergie du rayonnement incident et les détecteurs utilisés ont parfois été modifiés et sont récapitulés dans le tableau 3.3.

Nanoalliage étudié	AgCo	AgCo
Energie des rayons X	16.0 keV	7.7 keV
Diffusion anormale	-	Seuil K du Co
angle critique (α_c)	0.11 °	0.21 °
angle d'incidence ($\alpha_i = \mu$)	0.08 °	0.18 °
Détecteurs :		
GISAXS	MarCCD 2D	MarCCD 2D
GIWAXS	Cyberstar ponctuel	XPAD 2D

Tableau 3.3 – Conditions des mesures et types de détecteurs utilisés au cours des différentes campagnes d'expériences de diffusion des rayons X sur la ligne de lumière SixS.

La mise en œuvre expérimentale de la diffusion anormale des rayons X aux petits et aux grands angles en géométrie d'incidence rasante requiert des réglages préalables comme un étalonnage précis de la ligne en énergie, une optimisation de la brillance et de l'homogénéité spatiale du faisceau X similaire aux différentes énergies, la détermination de l'angle d'incidence critique des échantillons, et le choix de l'angle d'incidence pour les mesures de diffusion. L'ensemble de ces réglages sont explicités ci-après dans le cas des mesures de diffusion anormale réalisées au seuil K du Co.

3.6.2.2 Calibration du monochromateur

La calibration en énergie de la ligne est effectuée à l'aide de la mesure du seuil d'absorption d'un élément chimique proche de l'énergie de travail souhaitée. Le seuil du Co est déterminé grâce à la mesure du courant total d'électrons (Total Yield Measurement) parcourant un monocristal de Co en fonction de l'énergie du rayonnement X incident. En effet, l'échantillon de cobalt est isolé par un support en céramique et relié électriquement à la masse par un picoampèremètre. La mesure du courant est alors fonction du nombre d'électrons qui sont arrachés du matériau suite à l'absorption d'un photon X incident. Elle est donc proportionnelle à la probabilité d'absorption des photons, et permet d'établir la courbe d'absorption du Co en fonction de l'énergie (spectre bleu de la figure 3.52). Dans ce cas particulier, le maximum de la dérivée première de la courbe, présentée en rouge sur la figure 3.52, correspond à une énergie de 7711.5 eV. Un offset de -2.5 eV est alors appliqué au monochromateur pour que la calibration soit en accord avec la valeur du seuil K du Co tabulé à 7709 eV.

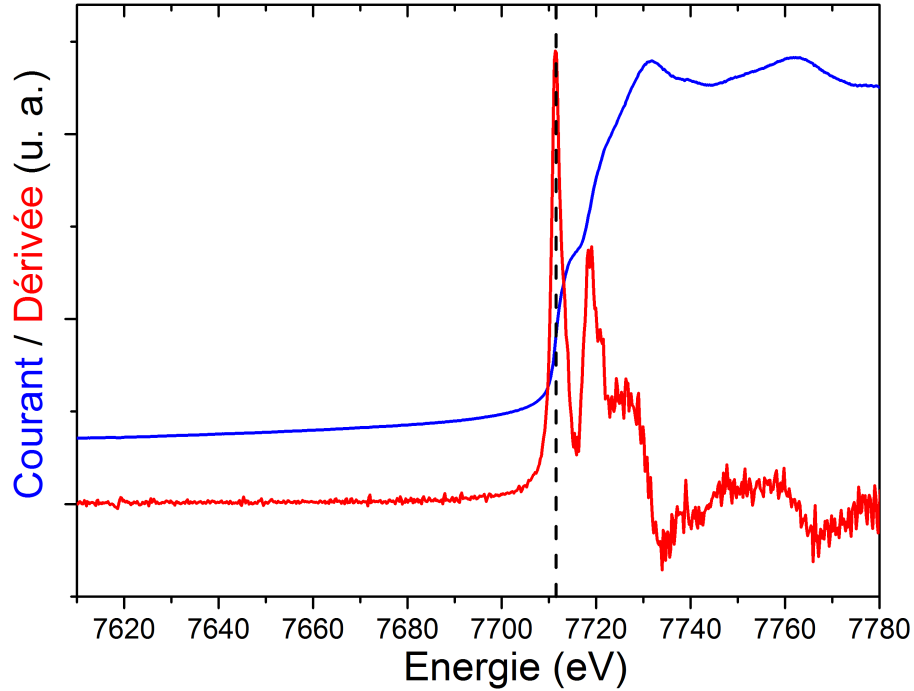


FIGURE 3.52 – Seuil d’absorption (en bleu) et sa dérivée (en rouge) mesurés à partir du rendement total d’électrons parcourant un monocristal de Co.

3.6.2.3 Choix des énergies au seuil du Co

La diffusion anormale est majoritairement effectuée à des énergies situées sous le seuil d’absorption X afin de limiter la fluorescence, bien que cette dernière ne soit pas négligeable expérimentalement dès quelques dizaines d’électrons volts avant l’énergie du seuil théorique. L’extraction d’informations quantitatives des mesures GIWAXS à l’aide des méthodes présentées précédemment (cf. 3.4) s’effectue grâce à la résolution de systèmes linéaires de trois équations-trois inconnues, et plusieurs critères essentiels déterminent le choix des énergies [213], [234], [243] :

1. La redondance d’informations est cruciale si bien qu’il est essentiel de multiplier le nombre des énergies d’acquisition des spectres WAXS pour accroître le nombre de systèmes linéaires possibles.
2. Les énergies doivent être choisies de manière à garantir des variations des facteurs atomiques de la diffusion anormale f' et f'' les plus élevées possibles.

Finalement, cinq à six énergies de travail ont été choisies dans une gamme de l’ordre de ± 100 eV autour de la valeur du seuil d’absorption théorique. Ces énergies et les valeurs des facteurs de la diffusion anormale f' et f'' sont présentées dans le tableau 3.4. L’évolution de ces termes avec l’énergie, et le poids de leurs variations en fonction du vecteur de diffusion, ont été présentés dans la section théorique 3.1.4 (page 113).

energie (eV)	f'_{Co}	f''_{Co}	$\Delta(f'_{Co})$	$\Delta(f''_{Co})$
7605	-3.9906	0.4853	-	-
7635	-4.3400	0.4819	-0.3494	-0.0034
7665	-4.8743	0.4784	-0.8837	-0.0069
7695	-6.0819	0.4751	-2.0913	-0.0102
7705	-7.3616	0.4739	-3.371	-0.0114
7708	-8.3549	0.4736	-4.3643	-0.0117

Tableau 3.4 – Energies choisies pour les mesures de diffusion anormale au seuil K du Co, et les valeurs des termes f' et f'' correspondant. $\Delta(f'_{Co})$ (resp. $\Delta(f''_{Co})$) représente les variations du terme f' (resp. f'') au différentes énergies par rapport aux valeurs à 7605 eV.

Réglages spécifiques de la ligne

Afin de garantir une intensité et une forme du faisceau la plus similaire possible d'une énergie à l'autre, et faciliter la normalisation des mesures, il est nécessaire d'optimiser le couple "énergie/gap" à chaque énergie, tel que le gap choisi corresponde au flanc bleu de l'harmonique sélectionnée dans le spectre de raies de l'onduleur comme explicité dans la section 3.6.1.1 (page 155). Des scans de l'évolution de l'intensité en fonction de la valeur du gap de l'onduleur à chaque énergie sont réalisés (figure 3.53 (a)). En d'autres termes, ces balayages effectués à énergie constante consistent à mesurer l'intensité du faisceau autour d'une harmonique en faisant varier la valeur du gap, et ils permettent de créer la table des couples "énergie/gap" associés (tableau 3.5). La précision sur la valeur du gap au dixième de micromètre est essentielle, puisque sur le flanc bleu l'intensité du faisceau présente en moyenne des variations de 30% pour des variations du gap de l'ordre de 1 μm .

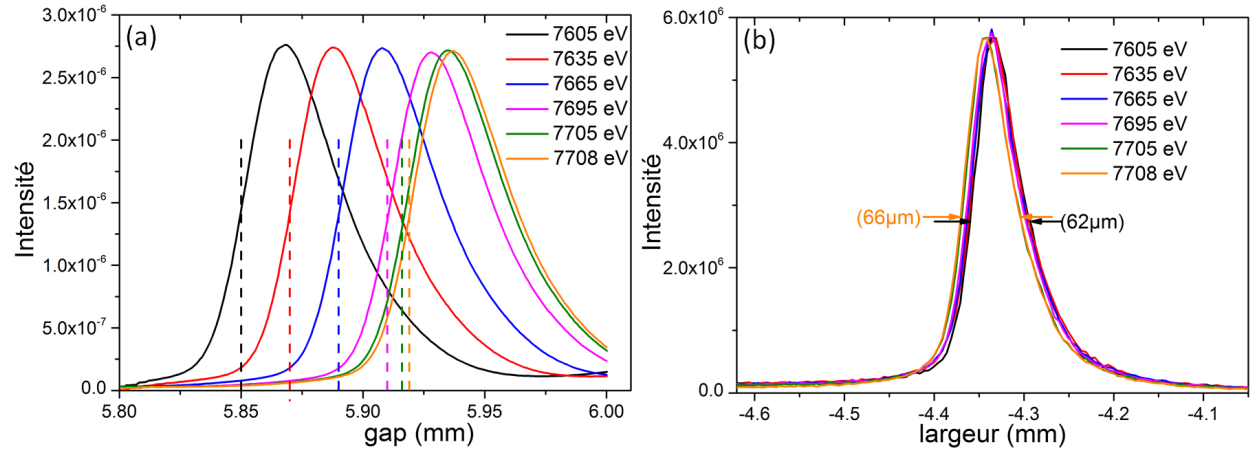


FIGURE 3.53 – (a) Evolution de l'intensité du faisceau à six énergies sous le seuil K du Co en fonction du gap de l'onduleur. Les lignes verticales en pointillés symbolisent la valeur du gap choisi. Pour chaque énergie, il s'agit de la valeur du gap à la mi-hauteur du pic d'intensité du côté des faibles valeurs du gap, ce qui correspond au flanc bleu de la raie considérée. (b) Profils du faisceau X incident au niveau de l'échantillon dans la direction perpendiculaire à la surface étudiée en fonction de l'énergie au seuil K du Co.

energie (eV)	7605	7635	7665	7695	7705	7708
gap (mm)	5.8501	5.8695	5.8899	5.9100	5.9164	5.9185

Tableau 3.5 – Table des couples "énergie/gap" pour des énergies proches du seuil K du Co

Un exemple des profils du faisceau obtenu pour ces couples "énergie/gap" près du seuil du Co est présenté sur la figure 3.53 (b). Ces profils sont obtenus à l'aide d'un détecteur ponctuel positionné sur la position du pic de diffusion de la silice amorphe et qui mesure l'évolution de l'intensité diffusée au cours du déplacement de l'échantillon de part et d'autre du faisceau. Ces profils permettent donc d'obtenir la distribution spatiale du faisceau et d'estimer sa focalisation au niveau de l'échantillon. La forme du faisceau aux différentes énergies est proche, et sa largeur à mi-hauteur indique que la focalisation est meilleure que $65 \mu\text{m}$.

3.6.2.4 Détermination de l'angle critique et choix de l'angle d'incidence

L'angle critique de l'échantillon $\alpha_{c(\text{éch.})}$ est déterminé à partir de son spectre de réflectivité (Figure 3.54 (a)). Une chute brutale de l'intensité réfléchie est observée pour des angles d'incidence supérieurs à $0.21^\circ (= \alpha_{c(\text{éch.})})$. Il s'agit alors de déterminer l'angle d'incidence $\mu (\leq 0.21^\circ)$ pour lequel le ratio du signal des nanoparticules par rapport à celui du substrat est maximal. La figure 3.54 (b) représente l'évolution des spectres GIWAXS à 7605 eV d'un échantillon de nanoparticules d'AgCo pour différents angles d'incidence. Ces spectres démontrent bien que pour un angle μ inférieur à $\alpha_{c(\text{éch.})} (= 0.21^\circ)$, le pic de diffusion de la SiO_2 amorphe (flèche noire) diminue significativement, ce qui permet d'exalter le signal des nanoparticules (flèches oranges). Le meilleur compromis est finalement obtenu pour un angle d'incidence $\mu = 0.20^\circ$. Il n'est pas avantageux de choisir un angle d'incidence plus faible puisque en-deçà le signal des nanoparticules n'émerge pas davantage, et la quantité de photons interceptés par l'échantillon chute avec la diminution de μ .

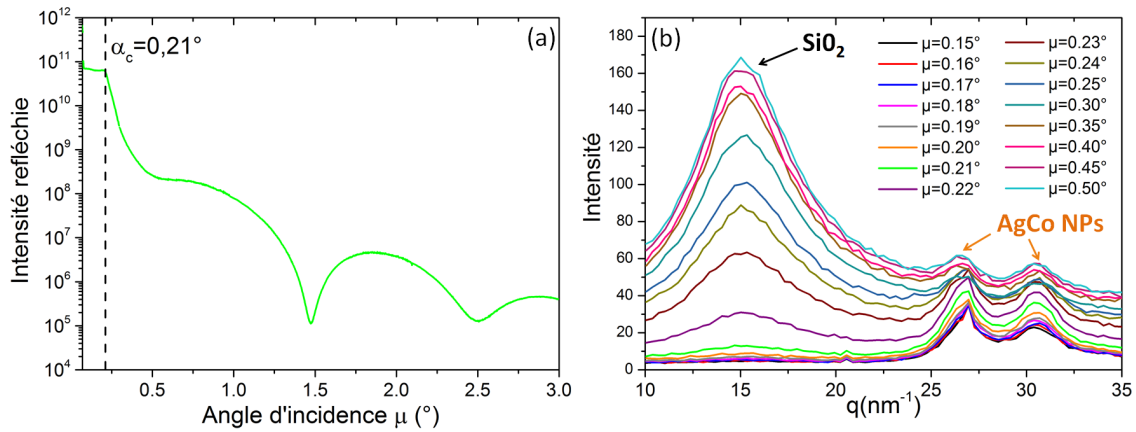


FIGURE 3.54 – (a) Spectre de réflectivité du substrat C(5 nm)/SiO₂(100 nm)/Si en fonction de l'angle d'incidence μ à 7605 eV . L'angle critique α_c de l'échantillon est de 0.21° . La période des oscillations correspond à une épaisseur de 4.7 nm qui est attribuée à la couche de carbone amorphe déposée à la surface du support de SiO₂/Si lors de la préparation des substrats. (b) Intensité diffusée par un échantillon de nanoparticules supportées sur le substrat amorphe C/SiO₂/Si à différents angles d'incidence μ . Ces spectres sont mesurés à l'aide du détecteur ponctuel à un angle d'émergence fixe ($\gamma = 0.2^\circ$).

3.6.3 Mesures A-GIWAXS : normalisation des données et méthode d'analyse

Les mesures expérimentales de diffusion anormale aux grands angles ne sont pas immédiatement exploitables. De nombreux effets liés à l'énergie du rayonnement incident, autres que l'effet anomal, existent et complexifient l'analyse quantitative des mesures.

Par exemple, la figure 3.55 (a) présente les spectres A-GIWAXS au seuil du Co, normalisés par l'intensité incidente I_0 à chaque énergie, obtenus pour un échantillon de nanoparticules d'AgCo d'un diamètre moyen de 3 nm et une composition en Co de 80%. Alors que les variations des termes de la diffusion anormale f'_{Co} et f''_{Co} (figure 3.55 (b)) devraient se traduire par une diminution de l'intensité diffusée lorsque l'énergie s'approche du seuil d'absorption, une augmentation de l'intensité, principalement associée au phénomène de fluorescence X, est observée. Cependant, d'autres facteurs plus ou moins quantifiables, comme par exemple l'absorption ou l'efficacité du détecteur, conduisent également à des variations de l'intensité mesurée avec l'énergie du rayonnement X.

Une part essentielle du travail de thèse a été d'identifier ces différents phénomènes, afin d'établir une procédure d'analyse permettant de les considérer pour mieux s'en affranchir, et garantir une analyse des données la plus indépendante possible des effets d'énergie autres que l'effet anomal.

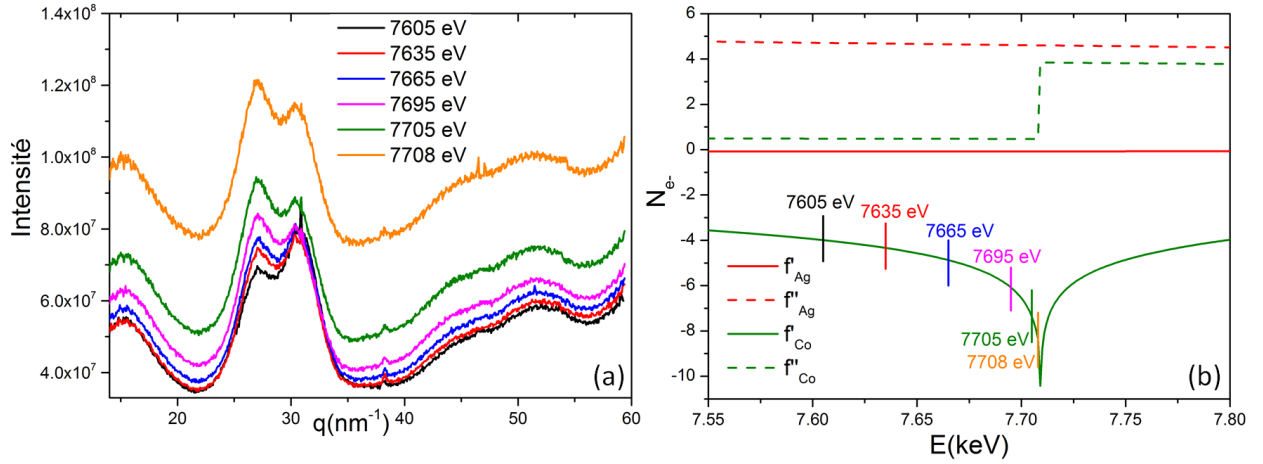


FIGURE 3.55 – (a) Mesures A-GIWAXS à six énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) d'un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ d'un diamètre moyen de 3 nm. (b) Evolution des facteurs f' et f'' du Co et de l'Ag au seuil du Co.

3.6.3.1 Les différents phénomènes dépendant de l'énergie du rayonnement incident

La diffusion et l'absorption du substrat

Malgré l'absence de Co, les mesures A-GIWAXS⁵ d'un substrat de C/SiO₂/Si seul présentent une augmentation de l'intensité diffusée avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement incident (Figure 3.56 (a)).

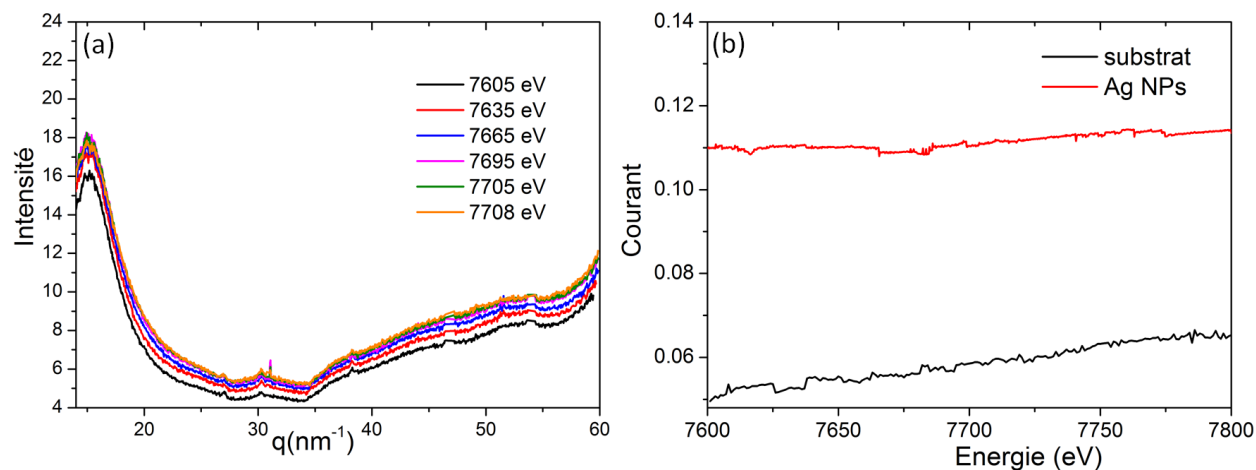


FIGURE 3.56 – (a) Mesures A-GIWAXS à six énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) d'un substrat de C/SiO₂/Si. (b) Evolution des mesures TEY du substrat seul (en noir), et du substrat avec les nanoparticules d'Ag de 2 nm (0.9 ML) (en rouge).

Ces variations résultent en partie de l'évolution de la valeur de l'angle critique d'un matériau en fonction de l'énergie du rayonnement. Ainsi, pour un angle d'incidence fixé, les coefficients de transmission et de réflexion du substrat présentent des variations notables même pour des variations d'énergie de quelques dizaines d'électron-volts (cf. section 3.2.2, Figure 3.8). Plus l'énergie du rayonnement X augmente, plus les rayons X pénètrent profondément dans la matière, si bien qu'un plus grand nombre d'atomes diffusent le rayonnement et l'intensité totale diffusée augmente. Les mesures du courant total d'électrons (TEY) [263] parcourant le substrat (en noir) en fonction du rayonnement incident indiquent également une augmentation du processus d'absorption avec l'énergie, qui est liée à l'augmentation de la profondeur de pénétration des rayons X (Figure 3.56 (b)).

L'absorption de l'élément non-résonant du nanoalliage

Dans un premier temps, il a été envisagé de déterminer les facteurs de correction permettant de superposer les spectres A-GIWAXS du substrat aux différentes énergies, dans le but d'appliquer ces corrections sur les spectres A-GIWAXS des échantillons. Cependant, la comparaison des spectres d'un substrat seul (Figure 3.56 (a)) et de ce même substrat à la fin de la croissance de nanoparticules d'Ag indique une atténuation du signal de diffusion de la silice en présence de nanoparticules (Figure 3.57 (a)). En outre, la figure 3.58 représente l'évolution des spectres GIWAXS à 7605 eV au cours de la croissance des nanoparticules d'Ag, et démontre que le dépôt d'atomes d'Ag à la surface du substrat entraîne une atténuation progressive du pic de diffusion de la silice amorphe.

5. Par abus de langage, le terme "mesures A-GIWAXS" est utilisé pour signifier qu'un ensemble de spectres GIWAXS sont réalisés à différentes énergies même si l'échantillon étudié ne contient pas d'atomes anomaux à l'énergie considérée.

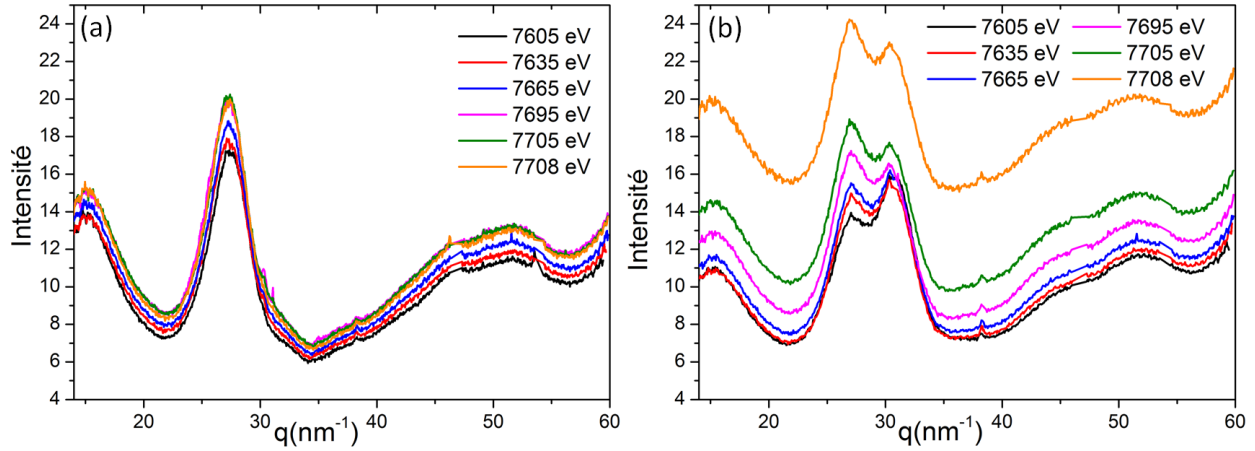


FIGURE 3.57 – Mesures A-GIWAXS à six énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) d'un échantillon (a) de nanoparticules d'Ag de 2 nm (0.9 ML) avant le dépôt de Co, (b) de nanoparticules bimétalliques $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ de 3 nm après le dépôt de Co (4.2 ML).

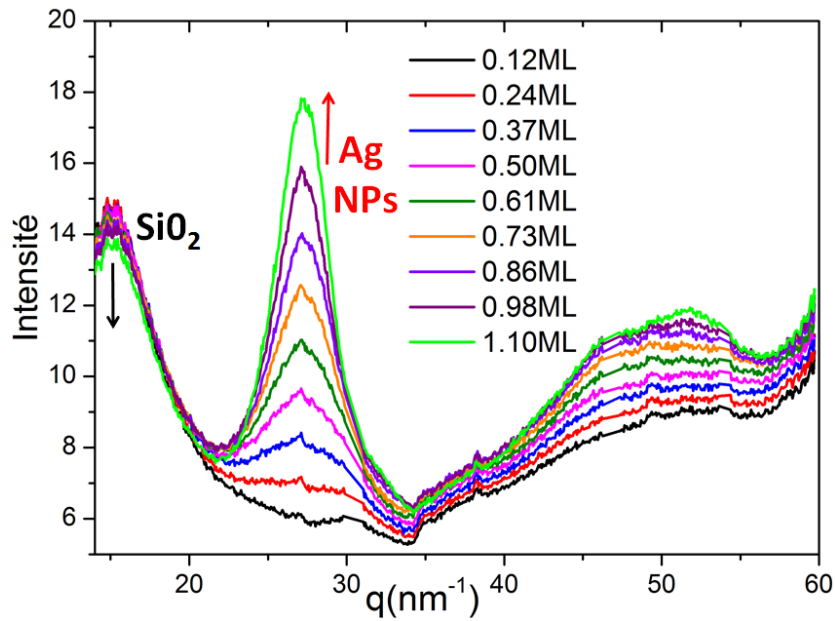


FIGURE 3.58 – Mesures GIWAXS à 7605 eV au cours de la croissance de nanoparticules d'Ag sur un substrat de C/SiO₂/Si.

Ces effets d'absorption sont confortés par la comparaison des mesures TEY du substrat seul (en noir) et de l'échantillon avec les particules d'Ag (en rouge) en fonction de l'énergie (Figure 3.56 (b)). En particulier, la présence d'une faible quantité d'Ag (0.9 ML), sous forme de nanoparticules de 1.7 nm avec un taux de couverture de l'ordre de 20%, provoque une augmentation globale de l'absorption de l'échantillon par rapport au substrat seul. De plus, la présence du métal change la densité électronique moyenne à la surface de l'échantillon, entraîne une augmentation de l'angle critique α_c , et réduit les variations d'absorption de l'échantillon avec l'énergie. Par conséquent, la pente du signal TEY du substrat avec les nanoparticules d'Ag est plus faible que celle du substrat seul.

Des corrections permettant la normalisation des spectres A-GIWAXS du substrat seul ne permettraient pas de normaliser les mesures A-GIWAXS des échantillons.

L'absorption et l'émission de fluorescence X de l'élément résonant

Les figures 3.57 (a) et (b) permettent de comparer l'évolution des spectres GIWAXS au seuil du Co d'un échantillon de nanoparticules d'Ag avant le dépôt de Co, puis des nanoparticules Co/Ag obtenues après le dépôt de Co sur ces particules d'Ag. Après le dépôt de cobalt, les spectres GIWAXS présentent une plus forte augmentation du fond de diffusion global dès lors que l'énergie du rayonnement incident s'approche du seuil d'absorption. Cette augmentation suggère qu'un rayonnement isotrope associée au processus de fluorescence X a lieu même pour des énergies inférieures au seuil d'absorption. Les mesures TEY de l'échantillon confirment bien que le processus d'absorption s'accroît au-delà de 7690 eV (Figure 3.59).

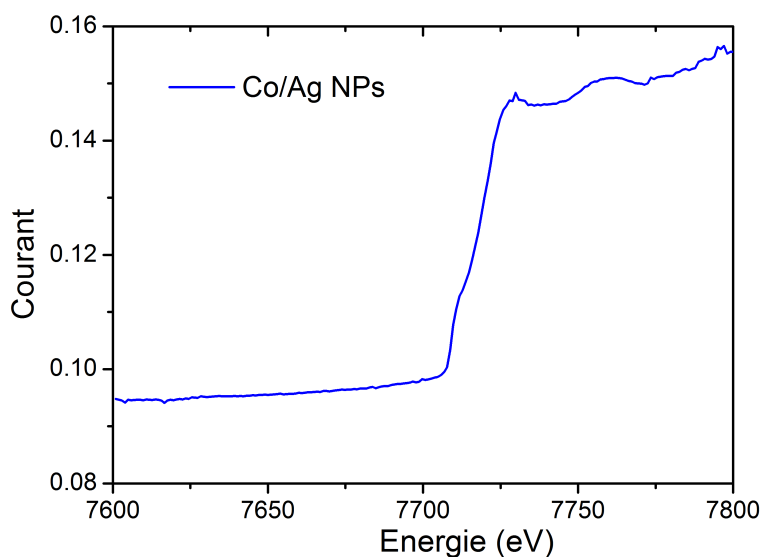


FIGURE 3.59 – Evolution des mesures TEY en fonction de l'énergie du rayonnement X d'un échantillon de nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (Ag : 0.9 ML, et Co : 4.2 ML). Ce spectre n'est pas directement comparable à ceux de la figure 3.56 car les conditions de mesures sont différentes.

L'absorption et l'intensité de la fluorescence X du Co sont proportionnelles à la quantité de Co considéré, mais elle dépendent aussi de l'environnement chimique. Par exemple les figures 3.60 (a) et (b) permettent de comparer les spectres A-GIWAXS d'un échantillon de nanoparticules Co avant le dépôt d'Ag, puis des nanoparticules Ag/Co obtenues après le dépôt d'Ag sur ces nanoparticules de Co. Pour les nanoparticules de Co le fond de fluorescence X est plus fort qu'après l'ajout d'Ag. Cette évolution a été observée sur d'autres configurations similaires et démontre que l'absorption de l'élément non résonant du nanoalliage modifie le taux d'absorption de l'élément résonant, et par conséquent l'intensité de la fluorescence X.

Dans le cadre de la normalisation des spectres A-GIWAXS aux différentes énergies, les variations observées sur les nanoparticules monométalliques de cobalt ne peuvent donc pas être directement utilisées comme référence pour les échantillons bimétalliques.

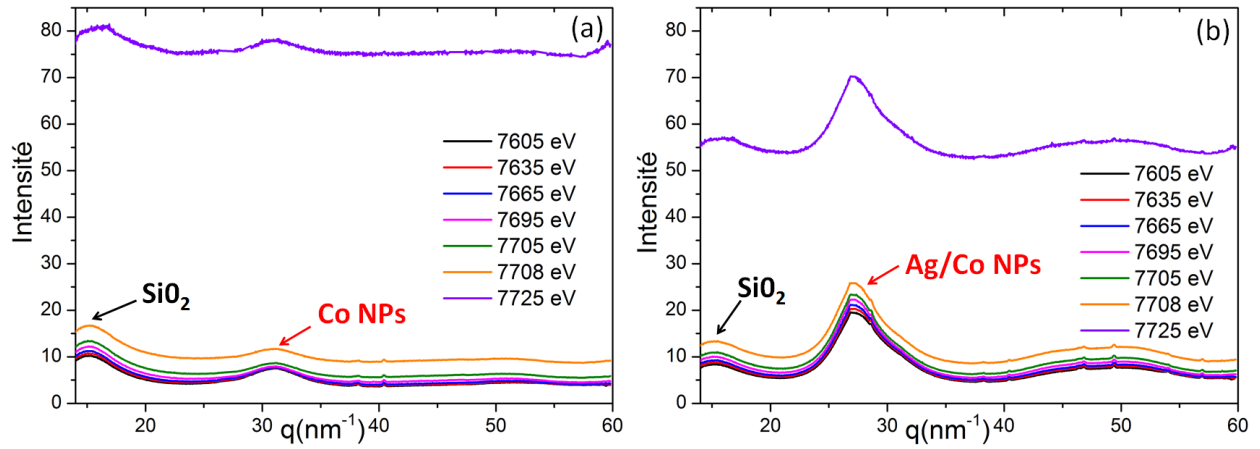


FIGURE 3.60 – Mesures A-GIWAXS à différentes énergies près du seuil du Co d'un échantillon (a) de nanoparticules de Co de 1.7 nm (1.6 ML) avant le dépôt d'Ag, (b) de nanoparticules bimétalliques Ag/Co de 2.0 nm après le dépôt d'Ag (1.2 ML).

Détermination des termes $f'(E)$ et $f''(E)$ de l'atome résonant

Etant donné l'ensemble des phénomènes qui dépendent de l'énergie, et la sensibilité à l'environnement structural et chimique de l'échantillon des termes $f'_{Co}(E)$ et $f''_{Co}(E)$, les valeurs expérimentales de ces derniers ont été estimées à partir des seuils d'absorption obtenus à l'aide des mesures TEY.

Pour des nanoparticules supportées et aux énergies considérées, la longueur d'échappement des électrons libérés par effet photoélectrique est supérieure à la dimension des objets si bien que l'évolution de la fluorescence et du courant d'électron sont directement proportionnelles à la probabilité d'absorption des rayons X par les électrons, et donc au coefficient d'absorption $\mu(E)$ (cf. section 3.1.4.2, page 114). Afin d'extraire la partie imaginaire f'' du facteur de diffusion, la méthode couramment utilisée consiste à faire coïncider au mieux l'évolution de l'absorption sur les valeurs tabulées de f'' , et de déterminer l'évolution expérimentale du facteur f'' aux différentes énergies par interpolation [213]. Ensuite, le facteur f' est obtenu à partir de la relation de Kramers-Kronig (cf. page 115, relation 3.18). Cependant, la difficulté inhérente au calcul de cette relation est l'intégration sur toute la gamme d'énergie de 0 à l'infini qui nécessite la connaissance préalable du spectre d'absorption sur cette gamme. Il convient alors de mesurer précisément le spectre d'absorption autour du seuil choisi, puis d'utiliser les valeurs tabulées de f'' au-delà de la plage de mesure afin de reconstituer l'ensemble du spectre. Plusieurs programmes dédiés existent, celui utilisé dans le cadre de thèse a été développé par B. Watts [264] en langage python et est accessible librement ⁶.

La figure 3.61 représente l'évolution des valeurs tabulées et des valeurs expérimentales de f'_{Co} et f''_{Co} obtenues à partir des mesures TEY d'un échantillon de nanoparticules bimétalliques Ag/Co (Figure 3.56 (b)). Pour cet exemple, la chute du terme f'_{Co} expérimental est un peu moins forte que celle de f'_{Co} tabulé. Les valeurs tabulées de f'' ne présentent pas de variations significatives en dessous du seuil d'absorption, alors que les valeurs expérimentales s'accordent davantage avec l'évolution du fond de diffusion associée à la fluorescence X qui est observée sur les spectres GIWAXS.

6. Le programme "kkcalc" est disponible sur le site internet suivant : <https://bitbucket.org/benajamin/kkcalc>.

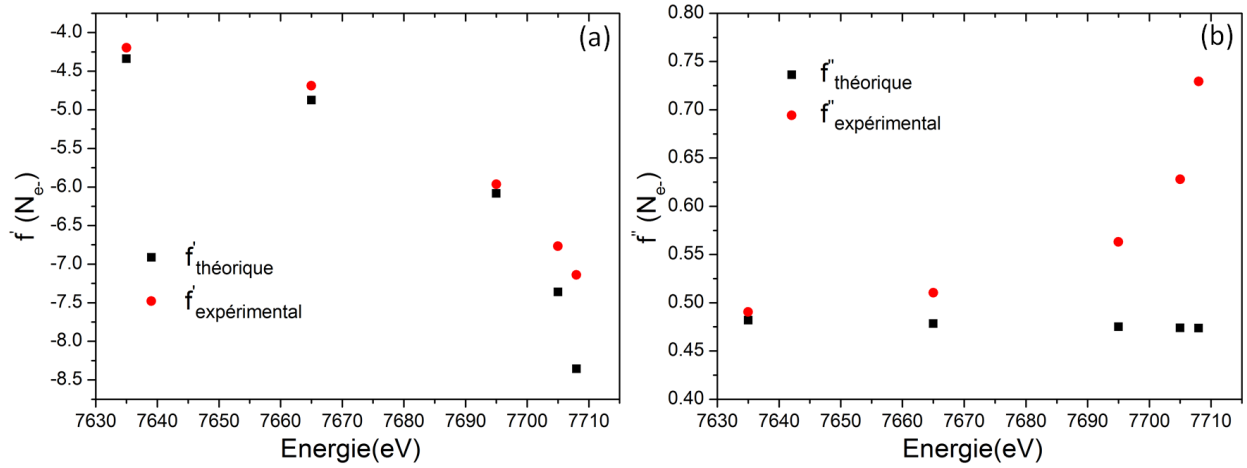


FIGURE 3.61 – Evolution en fonction de l'énergie des valeurs tabulées (en noir) et des valeurs expérimentales (en rouge) obtenues à partir des mesures TEY d'un échantillon de nanoparticules bimétalliques Ag/Co de (a) f'_{Co} et (b) f''_{Co} .

3.6.3.2 Méthode d'analyse : extraction des contributions des atomes anomaux

Les phénomènes dépendants de l'énergie du faisceau X incident doivent donc être considérés dans l'expression de l'intensité diffusée aux grands angles afin d'être dissociés des informations structurales contenues dans les mesures A-GIWAXS.

Les corrections proposées dans cette étude sont les suivantes :

1. la multiplication par un facteur d'échelle $S(E_i)$ fonction de l'énergie du rayonnement X et indépendant du vecteur de diffusion pour considérer :
 - les effets d'absorption des atomes anomaux et non anomaux, de l'air, de la fenêtre de Be.
 - les variations de l'efficacité du détecteur
2. la soustraction d'un fond uniforme en fonction de l'énergie du rayonnement $C(E_i)$ pour considérer essentiellement le rayonnement isotrope de fluorescence X.

Avec l'ajout des termes de correction, l'expression de l'intensité diffusée selon une décomposition des contributions des atomes anomaux et normaux de la méthode 1 présentée dans la section 3.4.2 (cf. équation 3.45) s'écrit alors :

$$I_{corr}(q, E_i) = I_{mes}(q, E_i) * S(E_i) - C(E_i) \quad (3.61)$$

avec :

$$I(q, E_i) \propto |F_T(q)|^2 + \frac{|F_A(q)|^2}{f_A^0(\vec{q})} [f_A'^2(E_i) + f_A''^2(E_i)] + 2 \frac{|F_A(q)||F_T(q)|}{f_A^0(\vec{q})} f_A'(E_i) \cos(\Delta\Phi(q)) \quad (3.62)$$

3.6.3.2.1 Paramètres d'affinement et critère de convergence

Les mesures GIWAXS effectuées à 6 (resp. 5) énergies près du seuil du Co permettent alors de former 20 (resp. 10) systèmes linéaires différents de trois équations pour extraire les trois inconnues $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et $\cos(\Delta\phi(q))$ (où $\Delta\phi(q) = \phi_T(q) - \phi_A(q)$) pour chaque valeur de $|q|$.

L'intérêt des termes de correction est alors de créer un programme d'affinement qui résout l'ensemble des systèmes linéaires à chaque itération, tout en ajustant les paramètres de correction jusqu'à ce que les solutions des systèmes linéaires fournissent des valeurs identiques des termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$ et $\cos(\Delta\phi(q))$, puisque ces derniers dépendent uniquement du vecteur de diffusion mais pas de l'énergie du rayonnement incident.

Un critère de convergence qui répond à des contraintes mathématiques et physiques est alors imposé. Il s'agit de la minimisation du résidu $res(q)$ qui est obtenu en calculant les écarts des termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et $\cos(\Delta\phi(q))$ obtenus pour chaque triplet d'énergie (E_i, E_j, E_k) par rapport à la valeur moyenne de ces termes sur l'ensemble des triplets d'énergie. Le résidu $res(q)$ est donc calculé ainsi :

$$\begin{aligned} res(q) = & \sum_{\text{triplet}_{(ijk)}} \omega_{ijk}(q) (|F_{T(ijk)}(q)|^2 - \overline{|F_T(q)|^2}) \\ & + \sum_{\text{triplet}_{(ijk)}} \omega_{ijk}(q) (|F_{A(ijk)}^0(q)|^2 - \overline{|F_A^0(q)|^2}) \\ & + \sum_{\text{triplet}_{(ijk)}} \omega_{ijk}(q) (\cos(\Delta\Phi_{(ijk)}(q)) - \overline{\cos(\Delta\Phi(q))}) \end{aligned} \quad (3.63)$$

tels que :

- $\overline{|F_T(q)|^2}$: est la moyenne des $|F_{T(ijk)}(q)|^2$ obtenus pour chacun des triplets d'énergies (E_i, E_j, E_k)
- $\overline{|F_A(q)|^2}$: est la moyenne des $|F_{A(ijk)}(q)|^2$
- $\overline{\cos(\Delta\Phi(q))}$: est la moyenne des $\cos(\Delta\Phi_{(ijk)}(q))$
- $\omega_{ijk}(q)$: est un terme de pondération qui peut être appliqué à chaque triplet d'énergies.

Les contraintes imposées lors de la résolution du système linéaire sont les suivantes :

- $\overline{|F_T(q)|^2} > 0$, sinon la valeur attribuée au point q considéré est nulle
- $\overline{|F_A(q)|^2} > 0$, sinon la valeur attribuée au point q considéré est nulle
- $-1 < \overline{\cos(\Delta\Phi(q))} < 1$, sinon :
 - Si $\overline{\cos(\Delta\Phi(q))} < -1$, la valeur attribuée est -1.
 - Si $\overline{\cos(\Delta\Phi(q))} > 1$, la valeur attribuée est 1.

Pour l'exploitation des spectres A-GIWAXS expérimentaux, la convergence des systèmes nécessite :

1. Un ajustement manuel préalable des facteurs d'échelle $S(E_i)$ et des fonds uniformes $C(E_i)$ de sorte à "ranger" les spectres aux différentes énergies dans l'ordre théorique liés uniquement aux variations du facteur de diffusion atomique des atomes anomaux.

2. Un nombre suffisant de spectres à différentes énergies et une statistique de mesure élevée qui sont essentielles à la résolution des systèmes
3. Une pondération par le déterminant du système linéaire (3x3). Les triplets d'énergies pour lesquels les variations des termes f' et f'' sont les plus faibles présentent une valeur du déterminant le plus faible et fournissent des évolutions des paramètres $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et $\cos(\Delta\phi(q))$ particulièrement bruitées qui affectent la valeur moyenne. Une pondération par le déterminant permet de privilégier les triplets pour lesquels les effets anomaux sont les plus forts, et garantit une meilleure séparation des contributions anomaux et normales.

3.6.3.2.2 Exemple détaillé à partir des mesures expérimentales

Les spectres A-GIWAXS au seuil du Co et sans correction, soit $I_{mes}(q, E_i)$, d'un échantillon de nanoparticules AgCo d'une taille moyenne de l'ordre de 2 nm sont présentés sur la figure 3.62 (a). Ces spectres présentent un "ordre" en énergie inversé par rapport aux seules variations du facteur atomique du cobalt avec l'énergie.

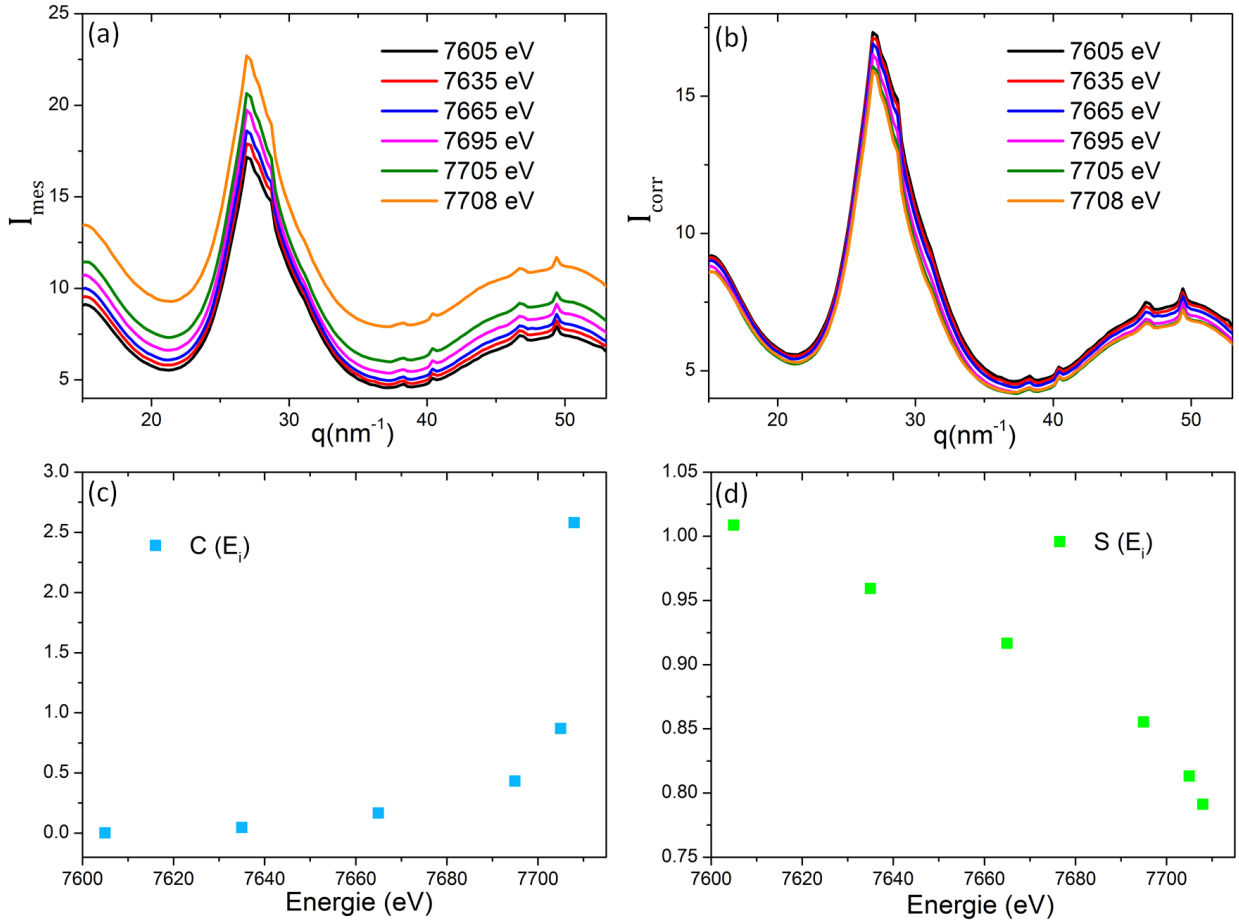


FIGURE 3.62 – (a) Spectres A-GIWAXS mesurés ($I_{mes}(q, E_i)$) au seuil du Co pour un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ de 2 nm. (b) Spectres A-GIWAXS corrigés ($I_{corr}(q, E_i)$) à l'aide de la soustraction des fonds uniformes $C(E_i)$ (c) et des facteurs d'échelle $S(E_i)$ (d) aux différentes énergies.

1. Ces spectres sont d'abord corrigés manuellement à l'aide d'un premier jeu de paramètres $S(E_i)$ et $C(E_i)$ (Figure 3.62 (b)). Etant donné, que ces paramètres sont ajustables au cours de l'affinement, il s'agit uniquement de débiter avec des spectres qui présentent une évolution avec l'énergie davantage en accord avec la théorie afin d'optimiser la convergence lors de l'affinement. Le choix de ces paramètres n'est pas univoque et constitue seulement une condition initiale a priori cohérente.
2. L'affinement est ensuite effectué en libérant successivement un ou plusieurs paramètres en fonction du résultat du résidu, jusqu'à ce que la valeur du résidu soit minimisée et stable et que l'évolution des paramètres finaux $S(E_i)$ et $C(E_i)$ soit cohérente. En particulier, leur évolution doit être monotone avec l'énergie. Les fonds uniformes $C(E_i)$ doivent croître avec l'énergie afin de tenir compte de l'augmentation du fond de fluorescence expérimental lors de leur soustraction à $I_{mes}(q, E_i)$. Cette croissance doit être d'autant plus forte que l'énergie est proche du seuil pour être en accord avec les variations de l'intensité de fluorescence observées expérimentalement. Les facteurs $S(E_i)$ doivent décroître avec l'énergie afin de compenser les effets d'absorption qui sont plus forts à basse énergie. Les valeurs finales des paramètres obtenus pour cet exemple sont présentées sur les figures 3.62 (c) et (d).

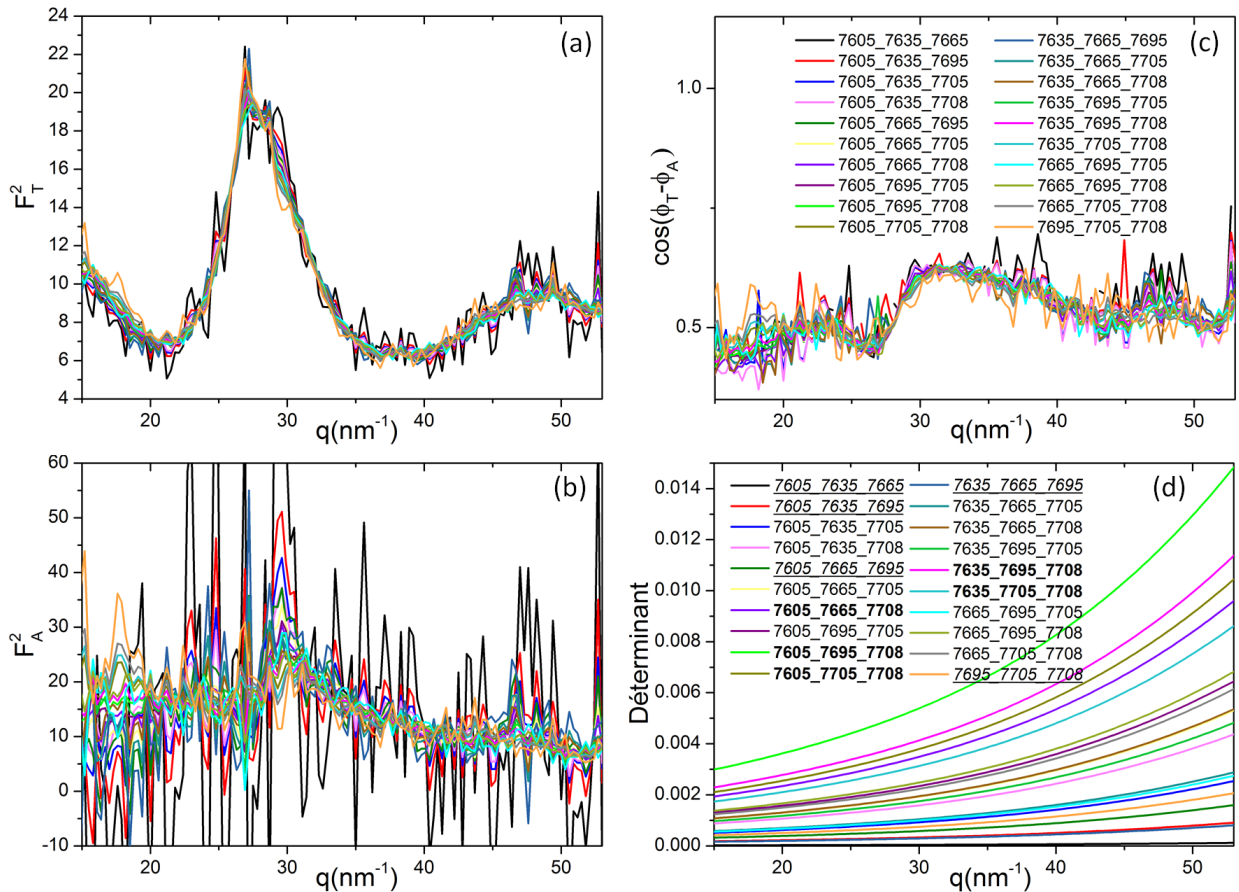


FIGURE 3.63 – Evolution en fonction de q des termes (a) $|F_T(q)|^2$, (b) $|F_A(q)|^2$, (c) $\cos(\Delta\phi(q))$ obtenus pour chaque triplet d'énergies (E_i, E_j, E_k) et (d) les valeurs du déterminant du système linéaire associé à chaque triplets. Sur les figures (a) et (b), le code couleur est le même que sur les figures (c) et (d). Les cinq triplets d'énergies indiqués en italique et soulignés (resp. en gras) correspondent aux valeurs des déterminants les plus faibles (resp. les plus élevés).

Les termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et $\cos(\Delta\phi(q))$ issus de cet affinement pour chaque triplet d'énergie sont présentés sur les figures 3.63 (a), (b), et (c). Les valeurs du déterminant des différents systèmes linéaires sont reportés sur la figure 3.63 (d). Le spectre des figures 3.63 (a), (b), et (c) le plus bruité correspond au triplet d'énergie (7605 eV, 7635 eV, 7665 eV) dont les valeurs du déterminant sont les plus faibles.

En comparaison, uniquement les spectres associés aux cinq triplets dont les déterminants sont les plus élevés (indiqués en gras sur la figure 3.63 (d)) sont représentés sur les figures 3.64 (a), (b), et (c). Pour ces triplets, les spectres sont significativement moins bruités et l'information est exploitable, c'est pourquoi les termes moyens ($\overline{|F_T(q)|^2}$, $\overline{|F_A(q)|^2}$ et $\overline{\cos(\Delta\Phi(q))}$) présentés sur les figures 3.64 (d), (e), (f) sont calculés grâce à la moyenne pondérée par les déterminants des différents triplets d'énergie. Suite à cet affinement, les valeurs de $\overline{\cos(\Delta\phi(q))}$ sont bien comprises dans l'intervalle $[-1;1]$. $\overline{|F_T(q)|^2}$ et $\overline{|F_A(q)|^2}$ présentent des profils compatibles avec des facteurs de structure. Comme les variations d'intensité associées à l'effet anomal sont faibles par rapport à l'intensité maximum des pics de diffusion, le profil de $\overline{|F_A(q)|^2}$ est bruité.

$\overline{|F_T(q)|^2}$ contient les contributions non anormales de l'Ag, du Co et du substrat. En particulier, le pic de diffusion de la silice amorphe autour de 15 nm^{-1} est uniquement observé sur le spectre de $\overline{|F_T(q)|^2}$. Le spectre $\overline{|F_A(q)|^2}$ est associé aux contributions anormales des atomes de Co. Son profil et la position moyenne de son pic principal sont différents de ceux de $\overline{|F_T(q)|^2}$. De plus, $\overline{|F_A(q)|^2}$ est piqué sur une position en q proche de la position caractéristique des paires Co-Co. Ces différences indiquent que les nanoparticules ne présentent pas un état de mélange homogène des métaux dans le cas de cet exemple.

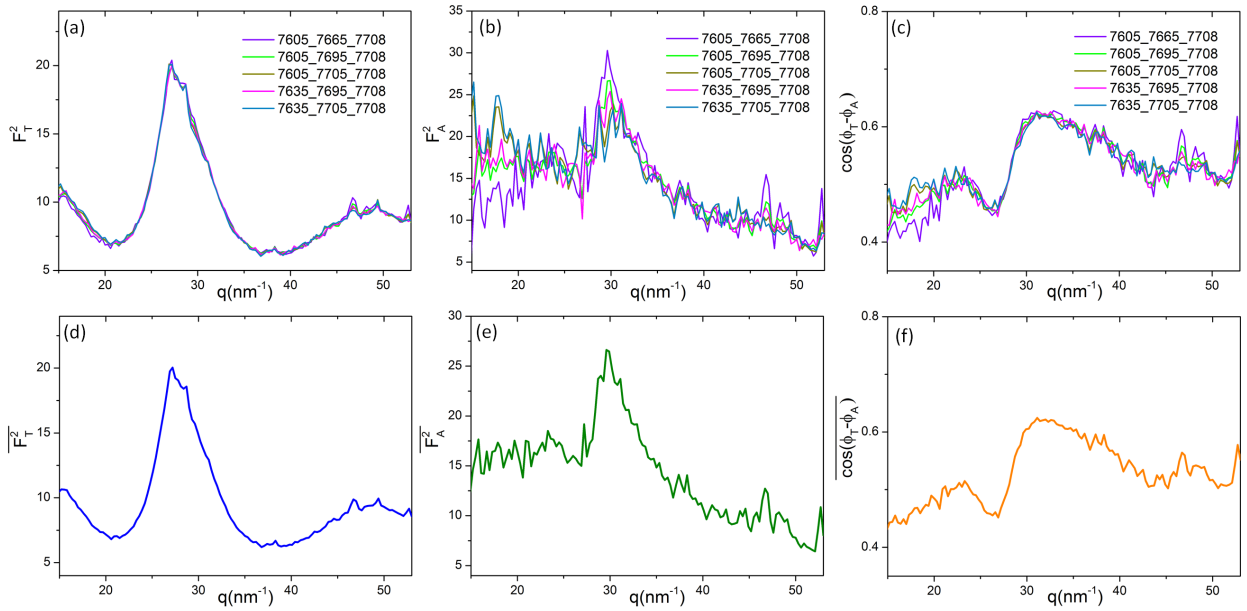


FIGURE 3.64 – Evolution en fonction de q des termes (a) $|F_T(q)|^2$, (b) $|F_A(q)|^2$ et (c) $\cos(\Delta\phi(q))$ obtenus pour les cinq triplets d'énergie (E_i, E_j, E_k) dont les valeurs du déterminant du système linéaire sont les plus élevées. Evolution en fonction de q des termes moyens (d) $\overline{|F_T(q)|^2}$, (e) $\overline{|F_A(q)|^2}$ et (f) $\overline{\cos(\Delta\Phi(q))}$.

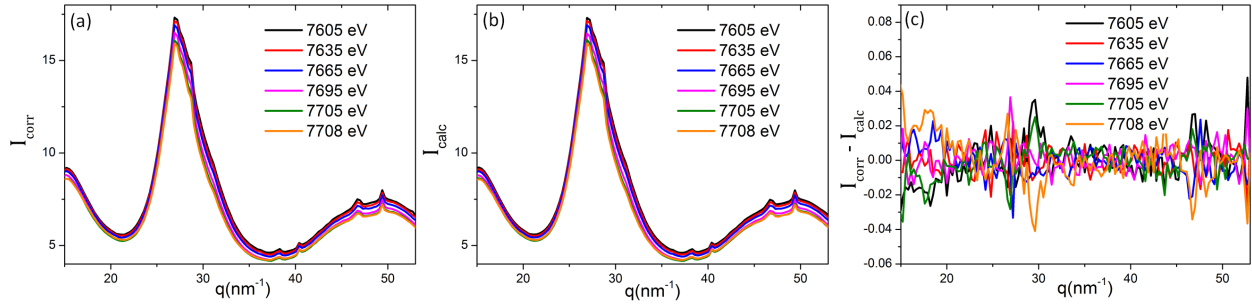


FIGURE 3.65 – (a) Spectres A-GIWAXS corrigés ($I_{corr}(q, E_i)$) obtenus après affinement à l'aide des valeurs finales des fonds uniformes $C(E_i)$ et des facteurs d'échelle $S(E_i)$ présentés sur les figures 3.62 (c) et (d). (b) Spectres A-GIWAXS reconstruits ($I_{calc}(q, E_i)$) à partir des termes moyens extraits de la procédure d'affinement. (c) Différence entre les spectres A-GIWAXS corrigés après affinement et les spectres reconstruits ($I_{corr}(q, E_i) - I_{calc}(q, E_i)$).

Enfin les spectres GIWAXS reconstruits ($I_{calc}(q)$) aux différentes énergies à l'aide des valeurs de $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$ et $\cos(\Delta\Phi(q))$ sont présentés sur la figure 3.65 (b). Les différences entre ces spectres reconstruits et les spectres expérimentaux corrigés $I_{corr}(q)$ après affinement sont négligeables et indiquent que les termes moyens extraits sont cohérents (Figure 3.65(c)).

3.6.3.2.3 Difficultés de l'analyse quantitative

Selon les échantillons étudiés et les réglages expérimentaux, l'extraction des termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$ et $\cos(\Delta\Phi(q))$ reste plus ou moins délicate. La convergence du système n'est pas toujours atteinte et la procédure d'affinement est souvent "bloquée" dans des minima locaux. Afin de débloquent la situation, il est nécessaire de tester manuellement la libération successive des différents paramètres d'affinement et d'essayer de les libérer dans des ordres différents, puis d'effectuer de nombreux aller-retour entre ces différents paramètres jusqu'à sortir d'un minimum local et favoriser la minimisation du résidu.

Plusieurs études sur l'extraction d'informations quantitatives à partir des mesures A-GIWAXS soulignent la difficulté de la résolution des systèmes linéaires en raison des effets anomaux faibles par rapport à l'intensité totale des pics de diffusion. En raison de ces faibles variations, le déterminant est souvent très proche de zéro et le système linéaire est dit "mal-conditionné" [265],[219], si bien que la convergence des solutions du système est difficile, et que les paramètres extraits sont très sensibles aux moindres perturbations autres que les effets anomaux.

3.6.3.2.4 Analyse qualitative des mesures GIWAXS

Si l'extraction d'informations quantitatives est délicate, une comparaison de l'évolution globale des profils de diffusion et des ratios d'intensité des différents pics aux différentes énergies peut permettre d'identifier les contributions majoritairement attribuables aux atomes anomaux [266],[267],[268]. Pour les systèmes bimétalliques AB où les distances caractéristiques des paires homoatomiques A-A et B-B sont suffisamment distinctes, il peut alors être possible d'identifier si les métaux présentent plutôt une tendance au mélange ou à la ségrégation, même si la configuration chimique exacte reste indéterminée.

Dans le cadre de cette étude, lorsque la procédure d'affinement n'a pas abouti, certains spectres A-GIWAXS sont exploités qualitativement en comparant la forme des spectres et les ratios des pics aux différentes énergies. Pour observer ces variations, les spectres sont superposés au mieux à l'aide d'un facteur d'échelle et d'un fond constant. Par exemple, la figure 3.66 correspond à la superposition simple des spectres d'un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ de 3.5 nm après recuit. Une variation d'intensité majoritairement localisée près de la réflexion (111) du Co fcc massif permet d'identifier la part des atomes de Co au signal de diffusion. La diffusion anomale est cruciale ici car la réflexion (200) de l'Ag fcc est proche de la réflexion (111) du Co fcc si bien qu'elle permet de dissocier les informations purement structurales des informations chimiques sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux. Néanmoins, cette superposition permet juste de visualiser les variations d'énergie pour identifier les contributions majoritaires des paires Co-Co et Ag-Co, mais elle ne garantit pas une normalisation correcte. En particulier, les termes $|F_T(q)|^2$, $|F_A(q)|^2$, et $\cos(\Delta\phi(q))$ extraits à partir de cette normalisation sont tous très différents en fonction des triplets d'énergies choisis, alors que ces termes sont théoriquement indépendants de l'énergie, et uniquement fonction du vecteur de diffusion \vec{q} .

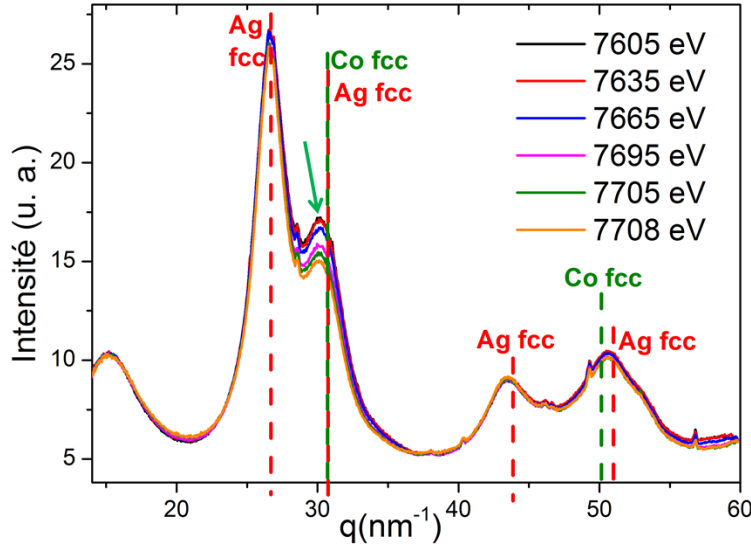


FIGURE 3.66 – Superposition sur le fond de diffusion des spectres A-GIWAXS au seuil du K du Co d'un échantillon de nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ de 3.5 nm après recuit.

Chapitre 4

Etudes expérimentales du système AgCo

Sommaire

4.1	Liste des échantillons AgCo	190
4.2	Croissance des nanoparticules AgCo à RT	191
4.2.1	Croissance par dépôts successifs : Ag/Co	191
4.2.1.1	Croissance des cœurs monométalliques de Co	191
4.2.1.2	Dépôt d'atomes d'Ag sur les cœurs de Co : ❶ Ag _{0.4} /Co _{0.6}	195
4.2.1.3	Configuration chimique des nanoparticules Ag _{0.4} /Co _{0.6} (2 nm)	201
4.2.2	Croissance par dépôts simultanés : Ag&Co	202
4.2.2.1	Croissance des nanoparticules : ❷ Ag _{0.4} &Co _{0.6}	202
4.2.2.2	Rôle du mode de croissance : ❷ Ag _{0.4} &Co _{0.6} vs ❶ Ag _{0.4} /Co _{0.6}	205
4.2.3	Croissance par dépôts successifs : Co/Ag	207
4.2.3.1	Croissance des cœurs monométalliques d'Ag : (❸ Ag)	207
4.2.3.2	Dépôt d'atomes de Co sur les cœurs d'Ag : ❹ Co _{0.8} /Ag _{0.2} et ❺ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	210
4.2.3.3	Configuration chimique des nanoparticules Co/Ag (<3.5 nm) :	221
4.2.3.4	Rôle de la taille des cœurs d'Ag : ❺ Co _{0.7} /Ag _{0.3}	222
4.2.3.5	Rôle du mode de croissance : ❻ Ag _{0.2} &Co _{0.8} vs ❸ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	226
4.2.4	Bilan : Croissance et configuration chimique des nanoparticules AgCo	229
4.3	Recuits thermiques des nanoparticules AgCo	233
4.3.1	Recuit des nanoparticules Co/Ag	235
4.3.1.1	Cas de l'échantillon ❺ Co _{0.7} /Ag _{0.3}	235
4.3.1.2	Cas de l'échantillon ❹ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	242
4.3.2	Rôle du mode de croissance lors du recuit : ❻ Ag _{0.2} &Co _{0.8} vs ❸ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	249
4.3.3	Recuit des nanoparticules Ag/Co : ❶ Ag _{0.4} /Co _{0.6}	252
4.3.4	Bilan : effet du recuit sur la configuration chimique des nanoparticules AgCo	257

Ce chapitre présente l'étude expérimentale réalisée sur le nanoalliage AgCo au cours du travail de thèse. Les nanoparticules étudiées possèdent une taille moyenne comprise entre 1.5 nm et 7 nm. Elles sont élaborées selon la méthode décrite au chapitre 2 et sont supportées sur un substrat amorphe de type C/SiO₂/Si maintenu à température ambiante au cours de l'élaboration.

La première partie de l'étude s'intéresse au rôle du mode de dépôt, de la composition et de la taille sur la structure, la morphologie, et l'état de ségrégation des métaux des nanoparticules AgCo, grâce au suivi de leur croissance in-situ et en temps réel par le biais de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles. Ces mesures sont réalisées en condition d'incidence rasante, aussi bien à des énergies loin des seuils d'absorption X des métaux qu'en condition de diffusion anormale. Plusieurs modes de dépôts sont alors étudiés. Les échantillons de nanoparticules sont élaborés soit par dépôts simultanés du Co et de l'Ag (noté "Ag&Co"), soit par dépôts successifs des métaux : Co puis Ag (noté "Ag/Co"), ou Ag puis Co (noté "Co/Ag").

La deuxième partie du chapitre consiste à déterminer les effets du recuit thermique à différentes températures sur les paramètres morphologiques et structuraux des nanoparticules AgCo, ainsi que sur la tendance au mélange ou à la ségrégation des métaux. Les recuits thermiques sont réalisés in-situ, et l'évolution de l'état des nanoparticules est également suivie en temps réel par diffusion des rayons X. Le rôle de la taille et de la composition sur d'éventuelles transitions de la structure géométrique et de la configuration chimique des particules induites par activation thermique est analysé.

Les différents résultats sont ensuite confrontés aux calculs théoriques existants sur le nanoalliage AgCo, et comparés et mis en perspective par rapport aux travaux expérimentaux antérieurs rapportés dans la littérature. Ces travaux peuvent porter sur des procédés d'élaboration et des conditions environnementales plus ou moins proches de celles de cette étude, afin d'évaluer l'influence de la méthode de préparation et des vitesses de croissance sur d'éventuels blocages cinétiques conditionnant la configuration chimique des particules.

Précisions expérimentales :

Les expériences de diffusion des rayons X sont réalisées sur la ligne de lumière SixS du synchrotron SOLEIL. Néanmoins, les mesures ne sont pas toutes effectuées dans les mêmes conditions d'énergie et d'incidence du faisceau de rayons X, ni collectées à l'aide des mêmes détecteurs. Les échantillons élaborés durant une campagne d'expériences consacrée au suivi de la morphologie et de la structure des nanoparticules au cours de leur croissance ont été étudiés à 16 000 eV pour obtenir un signal de diffusion suffisamment intense en un temps d'acquisition réduit, et afin que l'encombrement expérimental des détecteurs permette de mesurer simultanément l'intensité diffusée aux petits et aux grands angles. Ces mesures ont permis d'établir les tendances globales associées aux effets de la cinétique et de la composition sur le nanoalliage AgCo, et de sélectionner quelques systèmes à étudier lors des expériences de diffusion anormale qui sont très coûteuses en temps de faisceau et d'analyse. Les mesures de diffusion anormale sont collectées à plusieurs énergies sous le seuil K du Co (7709 eV). La référence du signal du substrat est mesurée à chaque énergie. La croissance des nanoparticules est suivie grâce à la diffusion aux grands et aux petits angles collectée à énergie constante ($E_2 = 7635$ eV). La diffusion anormale aux grands angles est mesurée à la fin du dépôt du premier métal puis du second dans le cas des dépôts successifs, ou à la fin du dépôt dans le cas des dépôts simultanés. L'ensemble des spectres GIWAXS et GISAXS est présenté après soustraction du signal de référence du substrat. Les spectres A-GIWAXS sont présentés avec la contribution du substrat.

Les quantités de matière annoncées au cours du dépôt des métaux, ainsi que la composition moyenne des nanoparticules, sont déterminées à partir de mesures de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) qui sont effectuées ultérieurement sur les différents échantillons. L'incertitude sur les quantités de matière déterminées est de l'ordre de 5% à 7%. En outre, des analyses ex-situ par microscopie électronique en transmission complètent les informations obtenues sur la morphologie, la structure, et la configuration chimique des agrégats à partir des mesures de diffusion des rayons X.

Les références des positions des réflexions de Bragg de l'Ag fcc, du Co fcc, et du Co hcp utilisées dans ce chapitre et issues des tables de diffraction internationales JCPDS sont récapitulées dans les tableaux ci-après :

h	k	l	$q(\text{nm}^{-1})$	$d_{hkl}(\text{nm})$	Intensité
1	1	1	26.63	0.236	100
2	0	0	30.75	0.204	50
2	2	0	43.49	0.145	35
3	1	1	51.00	0.123	41
2	2	2	53.27	0.118	12
4	0	0	61.51	0.102	5
3	3	1	67.03	0.094	15

Tableau 4.1 – Réflexions de Bragg de l'Ag fcc de paramètre de maille $a=0.4086 \text{ nm}$ (JCPDS card 070483).

h	k	l	$q(\text{nm}^{-1})$	$d_{hkl}(\text{nm})$	Intensité (%)
1	1	1	30.70	0.205	100
2	0	0	35.45	0.177	49
2	2	0	50.14	0.125	32
3	1	1	58.79	0.107	36
2	2	2	61.40	0.102	10
4	0	0	70.90	0.089	4

Tableau 4.2 – Réflexions de Bragg du Co fcc de paramètre de maille $a=0.3545 \text{ nm}$ (JCPDS card 150806).

h	k	l	$q(\text{nm}^{-1})$	$d_{hkl}(\text{nm})$	Intensité (%)
1	0	0	28.99	0.216	24
0	0	2	30.95	0.202	26
1	0	1	32.86	0.191	100
1	0	2	42.41	0.148	15
1	1	0	50.21	0.125	17
1	0	3	54.73	0.115	19
2	0	0	57.97	0.108	3
1	1	2	58.97	0.107	19
2	0	1	60.00	0.105	13
0	0	4	61.91	0.102	3

Tableau 4.3 – Réflexions de Bragg du Co hcp de paramètres de maille $a=0.2503 \text{ nm}$ et $c=0.406 \text{ nm}$ (JCPDS card 050757).

4.1 Liste des échantillons AgCo

Les différents échantillons étudiés sont récapitulés dans le tableau 4.4 ci-dessous :.

Nomenclature	❶ $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$	❷ $\text{Ag}_{0.4}\&\text{Co}_{0.6}$	❸ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$	❹ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$	❺ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$	❻ $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$
Type de dépôt	Co puis Ag	Ag + Co	Ag puis Co	Ag puis Co	Ag puis Co	Ag + Co
Q_{totale} ($\pm 5\%$)	2.8 ML	3.2 ML	6.5 ML	5.1 ML	7.2 ML	5.1 ML
Q_{Ag} ($\pm 5\%$)	1.2 ML	1.2 ML	1.1 ML	0.9 ML	2.4 ML	1.1 ML
Q_{Co} ($\pm 5\%$)	1.6 ML	2.0 ML	5.4 ML	4.2 ML	4.8 ML	4.0 ML
[Ag] ($\pm 5\%$)	43%	37%	17%	18%	33%	21%
D_{moy}	2.1 nm	2.4 nm	3.5 nm	2.9 nm	4.0 nm	2.6 nm
σ_D/D	0.30	0.30	0.25	0.24	0.30	0.20
d_{part} (part.cm^{-2}) Cœurs : NPs AgCo :	$1.3 \cdot 10^{13}$ $1.3 \cdot 10^{13}$	- $1.2 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{13}$ $6.3 \cdot 10^{12}$	$8.2 \cdot 10^{12}$ $8.2 \cdot 10^{12}$	$5.7 \cdot 10^{12}$ $4.0 \cdot 10^{12}$	- $1.2 \cdot 10^{13}$
Recuits	200 ° C 300 ° C 400 ° C	- - -	100 ° C 200 ° C 300 ° C	- - -	100 ° C 200 ° C 300 ° C	100 ° C 200 ° C 300 ° C
Mesures	croissance anomal	croissance -	croissance -	croissance anomal	croissance -	croissance -
Energie	7 keV	7 keV	16 keV	7 keV	16 keV	16 keV

Tableau 4.4 – Caractéristiques des différents échantillons de nanoparticules AgCo étudiés. La première ligne correspond à la nomenclature simplifiée des échantillons qui est utilisée dans la suite de l'étude. Q_{totale} (resp. Q_{Ag} et Q_{Co}) représente la quantité de matière totale (resp. d'Ag et de Co) de l'échantillon, et [Ag] correspond à la composition en Ag. D_{moy} est le diamètre moyen de la distribution de nanoparticules AgCo à la fin de la croissance à RT, σ_D/D est l'écart type relatif du diamètre moyen, et d_{part} représente la densité de nanoparticules. Quelle que soit la nature du métal : 1 ML est considérée égale à $1.5 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$. "Recuits" correspond aux températures des recuits effectués sur les particules, "Mesures" correspond aux mesures de diffusion des rayons X effectuées, et "Energie" est l'énergie à laquelle les mesures de diffusion des rayons X sont réalisées.

4.2 Croissance des nanoparticules AgCo à RT

4.2.1 Croissance par dépôts successifs : Ag/Co

4.2.1.1 Croissance des cœurs monométalliques de Co

Les nanoparticules (NPs) monométalliques de Co, appelées cœurs de Co, sont élaborées par dépôt d'atomes de cobalt à un flux de $0.33 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à une quantité de matière finale de 1.6 ML, soit $2.4 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$.

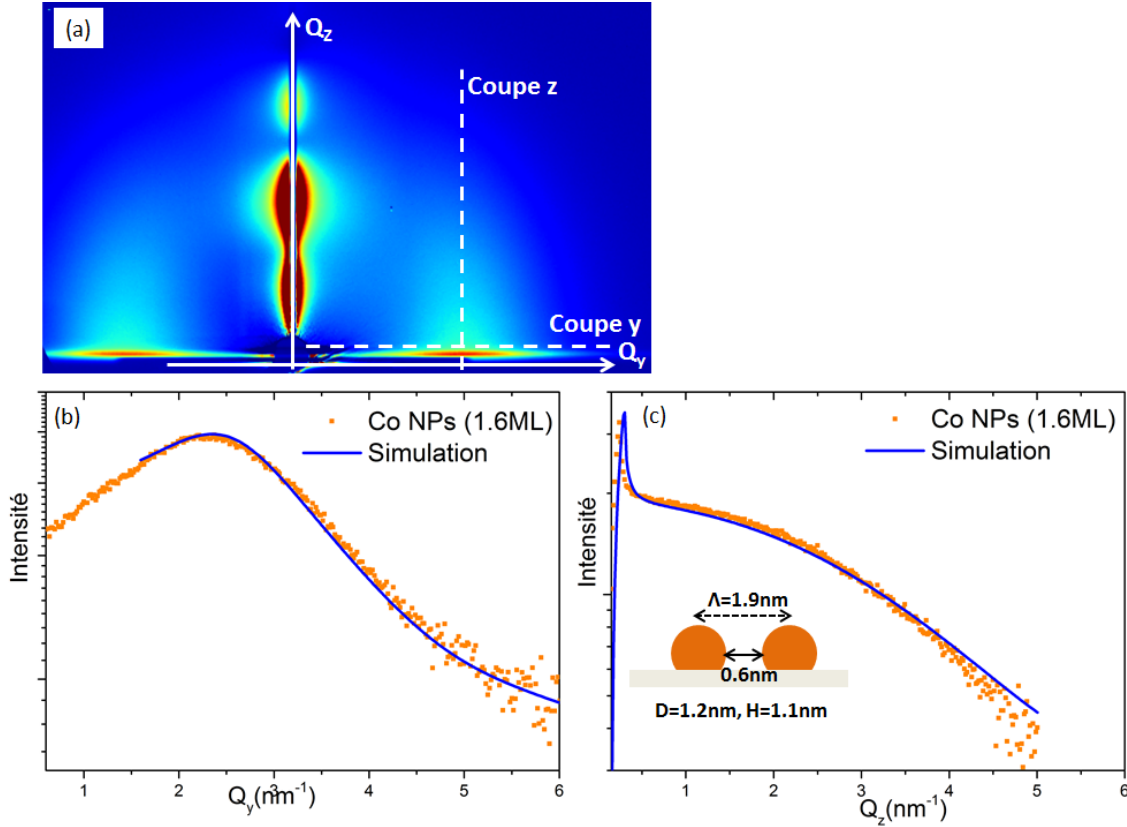


FIGURE 4.1 – (a) Image 2D de l'intensité diffusée aux petits angles en incidence rasante par les cœurs de Co à la fin de leur croissance. (b) (resp. (c)) Profil de l'image GISAXS dans la direction parallèle Q_y (resp. perpendiculaire Q_z) au plan du substrat.

Les profils des mesures GISAXS à la fin du dépôt sont présentés sur la figure 4.1. La simulation des spectres GISAXS est difficile. Les résultats de thèse de N. Bouet [175] ont démontré que le cobalt présente un angle de mouillage faible sur la couche de carbone, ce qui entraîne un taux de couverture important du Co et induit une forte coalescence des nanoparticules. Les nanoparticules de Co sont alors ramifiées même pour de faibles quantités de matière (cf. chapitre 2, Figure 2.5 (a)), si bien que le modèle de particules isolées des simulations GISAXS convient peu. Les informations sur D et Λ extraites du profil GISAXS dans la direction Q_y sont alors à considérer avec précaution. Les paramètres des simulations indiquent que les cœurs de Co possèdent un diamètre moyen D de $(1.2 \pm 0.4) \text{ nm}$ selon une distribution unimodale d'écart type relatif (σ_D/D) égale à 0.3. La distance interparticule Λ est de $(1.9 \pm 0.8) \text{ nm}$ et correspond à une densité de particules élevée : $2.7 \cdot 10^{13} \text{ part. cm}^{-2}$. Le rapport d'aspect H/D est de 0.9 et indique une hauteur moyenne H de

(1.1 ± 0.4) nm. La valeur élevée du rapport d'aspect provient probablement d'une erreur sur le diamètre D en raison de la ramification des objets. Pour des particules de petites tailles, il est moins évident de décorrélérer la part du facteur de forme des nanoparticules de celle du facteur de structure du fait de la faible gamme en q observable dans nos conditions de mesure. L'écart entre la quantité de matière calculée à partir de ces paramètres morphologiques et celle mesurée par RBS est de l'ordre de 10%.

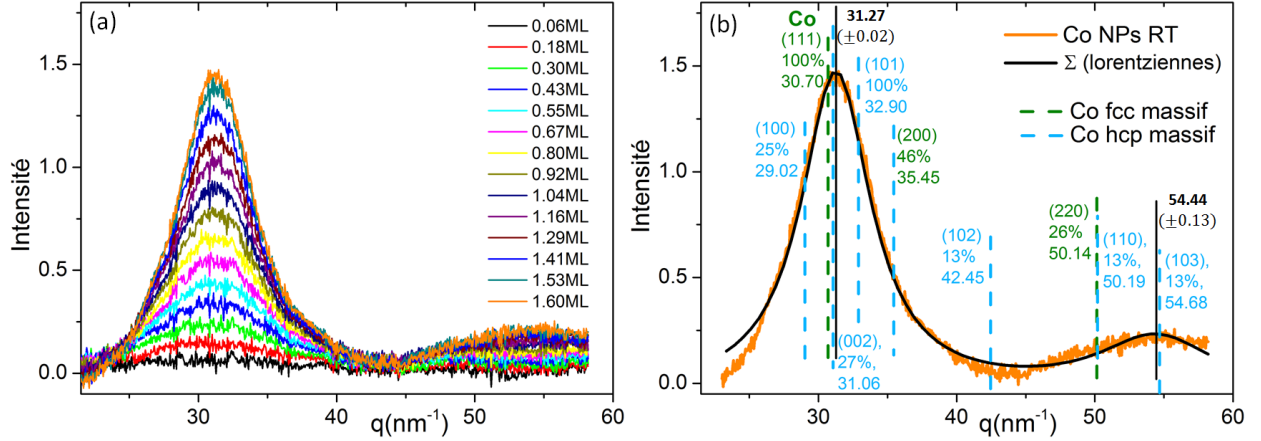


FIGURE 4.2 – (a) Evolution de l'intensité diffusée aux grands angles en incidence rasante au cours de la croissance des cœurs de Co. (b) Décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS en fin de croissance (1.6ML de Co).

Les spectres de diffusion aux grands angles (GIWAXS) de la figure 4.2 (a) présentent l'évolution structurale des cœurs au cours du dépôt. D'après les positions caractéristiques des réflexions de Bragg des différentes phases cristallines du Co massif, le signal GIWAXS en fin de croissance n'est significatif ni d'une organisation structurale fcc, ni d'un arrangement hcp (Figure 4.2 (b)). La décomposition en courbes lorentziennes de ce spectre indique la présence d'un pic principal de diffusion localisé autour de 31.27 nm^{-1} , ainsi qu'une faible contribution qui s'étend sur une large gamme autour de 54.5 nm^{-1} (Figure 4.2 (b)). Le pic de diffusion à 31.27 nm^{-1} qui est attribué à la diffusion des paires Co-Co à courtes distances correspond à une distance moyenne entre les plans denses de 0.201 nm , soit à une contraction inférieure à 2% par rapport au Co fcc ($d(111)_{\text{Co fcc}} = 0.205 \text{ nm}$) et à une contraction inférieure à 1% par rapport au Co hcp ($d(002)_{\text{Co hcp}} = 0.202 \text{ nm}$). Ces contractions sont faibles par rapport à celles imposées par des géométries non-périodiques icosaédriques qui sont de l'ordre de 6% pour des tailles de 2 à 3 nm [32], excepté lorsque les particules présentent de nombreuses fautes d'empilement [117], [26]. Les simulations des spectres GIWAXS de modèles de nanoparticules de Co de géométries Ih, Dh, et TOh présentent des profils différents du spectre expérimental (Figure 4.3 (a)). En outre, le pic de diffusion peu intense et situé à des valeurs de vecteur d'onde élevées est significatif de l'absence d'ordre à grande distance. Seul un ordre local paraît présent. Finalement, ce désordre structural est proche de celui d'un matériau amorphe, et loin d'une structure cristalline même en introduisant des défauts, ou des structures non-périodiques. Un ajustement satisfaisant des données expérimentales a été obtenu à partir de la simulation d'un modèle de nanoparticules Ih présentant un désordre élevé induit par la température (l'équivalent d'un recuit à haute température suivi d'une trempe, Figure 4.3 (b)).

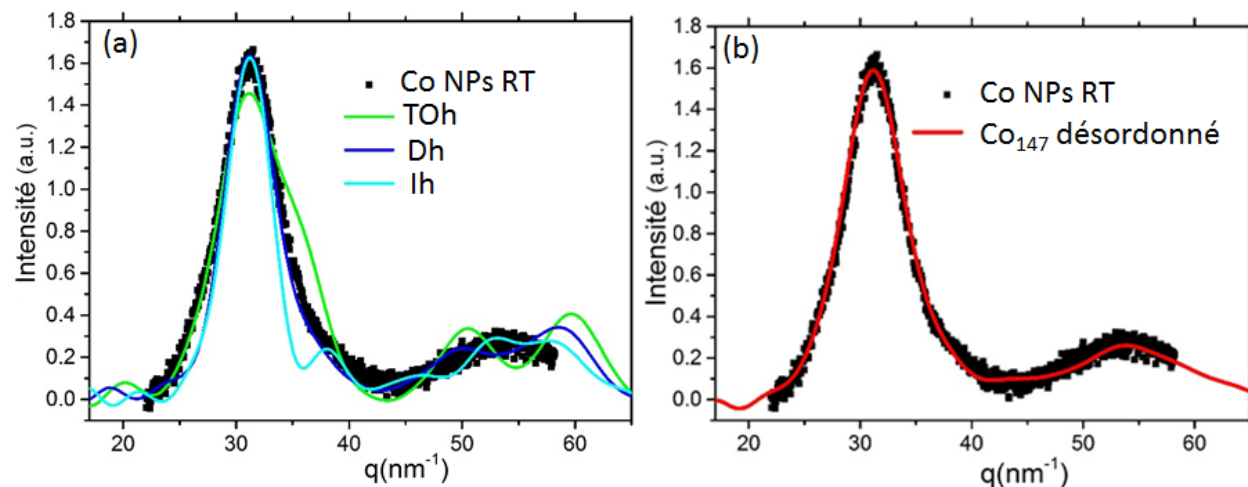


FIGURE 4.3 – (a) Spectres GIWAXS des nanoparticules de Co de 1.2 nm et simulations GIWAXS calculées à partir de modèles rigides de particules de Co de géométrie lh, Dh, et TOh d’une taille de l’ordre de 1.4 nm. (b) Spectres GIWAXS des nanoparticules de Co et la simulation obtenue à partir d’une distribution gaussienne de nanoparticules de Co centrée sur une taille de 147 atomes (~ 1.5 nm) et présentant un désordre élevé induit par la température après une trempe à RT. Ce modèle est obtenu à partir de simulations Monte Carlo (cf. 2.3).

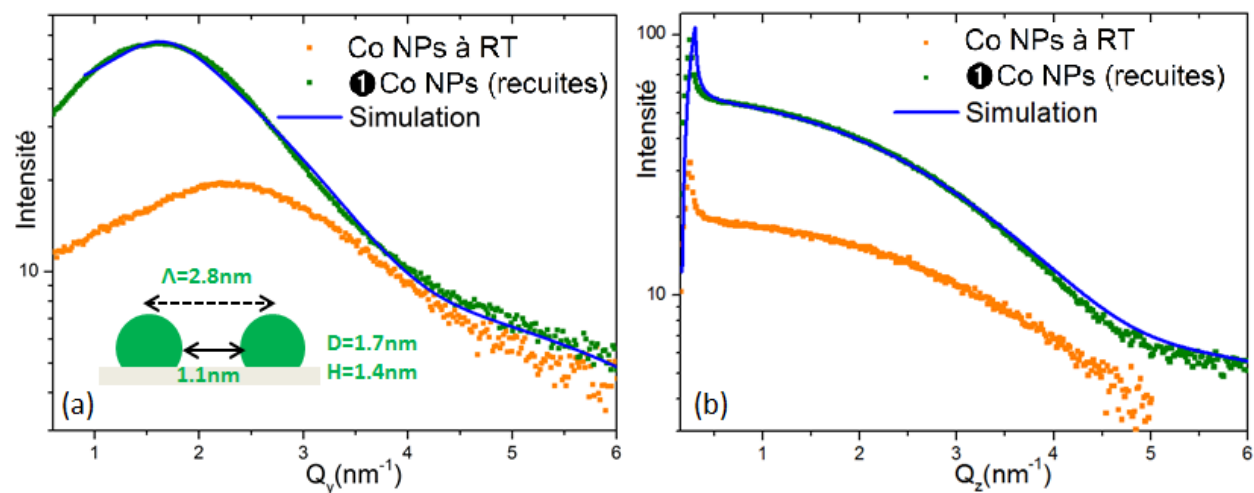


FIGURE 4.4 – (a) (resp. (b)) Profils des mesures GISAXS dans la direction parallèle (resp. perpendiculaire) au plan du substrat pour les cœurs de Co à RT de l’échantillon précédent (en orange) et de l’échantillon de cœurs de Co \bullet recuits à 200 ° C (en vert), ainsi que les spectres simulés associés (en bleu).

Recuit à 200 ° C des cœurs de Co :

Pour éviter de faire un dépôt d'Ag sur des particules ramifiées, il est nécessaire d'effectuer un recuit des échantillons de Co afin d'obtenir des cœurs de Co suffisamment isolés et de forme plus isotrope (cf. chapitre 2, figure 2.5 (a) et (b)). La température de recuit doit fournir une mobilité atomique suffisante pour que la diffusion des atomes (mûrissement d'Ostwald : chapitre 1) et des particules (coalescence dynamique : chapitre 1) permette de former des cœurs de Co plus gros et de diminuer la densité des particules. Cependant, une température de recuit trop élevée peut augmenter considérablement la distance interparticule si bien que le dépôt des atomes d'Ag pourrait conduire à la formation de particules monométalliques situées entre les particules de Co. La température de recuit permettant de répondre à ces critères est de 200 ° C.

L'échantillon précédemment étudié durant la croissance des cœurs de Co à RT est comparé à un échantillon élaboré in-situ dans les mêmes conditions de dépôt, présentant une quantité de matière équivalente, et recuit à 200 ° C. C'est sur ces cœurs de Co (notés ❶ Co) recuits à 200 ° C pendant 1h30, puis refroidis jusqu'à la température ambiante à une vitesse de l'ordre de 5 ° C par minute, que sera effectué le dépôt d'Ag étudié ci-après.

Les simulations des spectres GISAXS des cœurs de Co recuits (❶), après retour à température ambiante, indiquent que la taille des cœurs ($1.7 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$) et la distance interparticules ($2.8 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$) sont plus grandes que pour les cœurs de Co non recuits étudiés à la fin de la croissance (Figure 4.4). La dispersion en taille est légèrement réduite pour les cœurs de Co recuits (❶) ($\sigma_D/D=0.27$). Le rapport d'aspect H/D est de 0.8 et correspond à une hauteur des particules de $(1.4 \pm 0.4) \text{ nm}$. Ces résultats des simulations sont compatibles avec la quantité de Co déterminée par RBS (écart : $\sim 10\%$). Grâce au recuit, la densité des cœurs (❶) est donc deux fois plus faible ($1.3 \cdot 10^{13} \text{ part.cm}^{-2}$) que celle des cœurs à RT, et la distance bord à bord entre les objets est de l'ordre de 1 nm. De plus, la densité des cœurs (❶) reste supérieure au taux de nucléation des atomes d'Ag [26], ce qui est favorable à la formation de particules bimétalliques et non d'agrégats purs en Ag durant le dépôt de ce dernier.

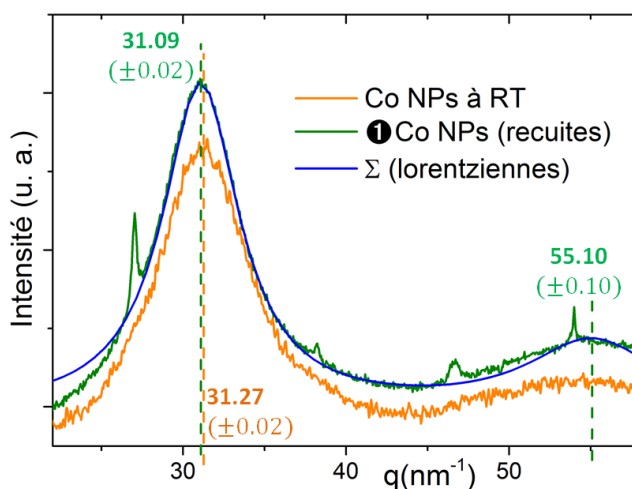


FIGURE 4.5 – (a) Spectres GIWAXS des cœurs de Co à RT étudiés précédemment (en orange) et de l'échantillon de cœurs de Co ❶ recuits à 200 ° C (en vert), et la décomposition en courbes lorentziennes associée (en bleu). Les pics de diffraction très fins sont ceux du support échantillon en Ta qui apparaissent sur les spectres GIWAXS de certains échantillons.

Le profil du spectre GIWAXS des cœurs de Co recuits (❶) à 200 ° C après retour à température ambiante est proche de celui des cœurs de Co non recuits de l'échantillon précédent (Figure 4.5), et les largeurs à mi-hauteur du pic de diffusion sont comparables : $\text{FWHM}_{\text{Co NPs à RT}} = (6.1 \pm 0.1) \text{ nm}^{-1}$, et $\text{FWHM}_{\text{Co NPs recuites}} = (5.7 \pm 0.1) \text{ nm}^{-1}$ (Tableau 4.5). Les cœurs de Co recuits présentent aussi une structure très désordonnée. La position du pic principal de diffusion des cœurs de Co recuits (❶) est légèrement inférieure à celle de l'échantillon des cœurs non recuits. Cette variation peu significative, étant donné la largeur à mi-hauteur du pic, peut résulter d'un léger relâchement des contraintes lié à l'effet de taille.

échantillon	$q_1 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\text{FWHM}_1 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
Co NPs à RT	31.27	6.1
❶ Co NPs après recuit	31.09	5.7

Tableau 4.5 – q_1 et FWHM_1 sont la position et la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffusion obtenues à partir des décompositions en courbes lorentziennes des spectres GIWAXS de l'échantillon de cœurs de Co non recuits (Co NPs à RT) et de l'échantillon de cœurs de Co ❶ recuits à 200 ° C.

4.2.1.2 Dépôt d'atomes d'Ag sur les cœurs de Co : ❶ $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$

Le dépôt d'atomes d'Ag sur les cœurs de Co (❶) recuits à 200 ° C s'effectue à un flux de $0.44 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à une quantité finale d'argent équivalente à 1.17 ML soit $1.76 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$. En fin de croissance, la quantité de matière totale de cet échantillon de nanoparticules d'Ag/Co est de $4.2 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$ et la composition finale en Ag est de 43%, noté ❶ $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$.

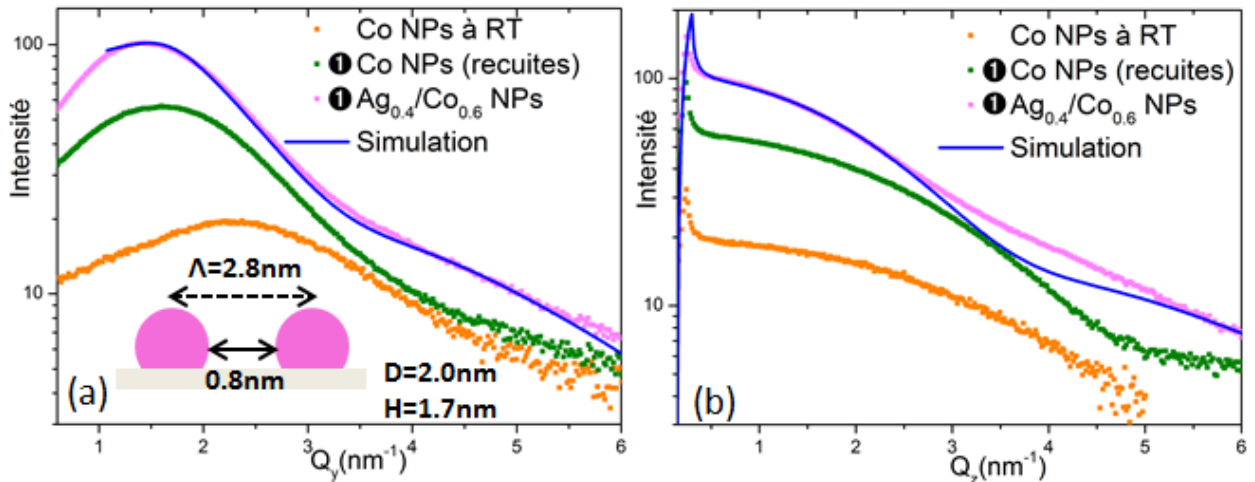


FIGURE 4.6 – Profils des mesures GISAXS dans les directions parallèle (a) et perpendiculaire (b) au plan du substrat des cœurs de Co à RT (en orange), des cœurs de Co (❶) recuits à 200 ° C (en vert), et des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ (❶) en fin de croissance (en rose), ainsi que les spectres simulés (en bleu).

A la fin du dépôt, les mesures GISAXS mettent en évidence la présence de nanoparticules bimétalliques d'AgCo. La meilleure simulation est obtenue pour des objets qui présentent une taille moyenne de (2.0 ± 0.7) nm avec une dispersion en taille σ_D/D de 0.3, et qui sont donc plus grosses que les cœurs de Co après recuit (Figure 4.6 et Tableau 4.6). Le rapport d'aspect est conservé ($H/D = 0.8$) et la hauteur des nanoparticules est de (1.7 ± 0.6) nm. De plus, la distance interparticule est inchangée ($\Lambda = 2.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$) ce qui garantit que le dépôt d'Ag n'induit pas la formation de nouveaux sites de nucléation qui indiqueraient la présence d'agrégats monométalliques d'Ag. Etant donné la petite taille des nanoparticules AgCo et la dispersion en taille élevée, les simulations ne permettent pas de distinguer les différents modèles de configuration chimique (cœur-coquille, allié). De plus, la simulation dans la direction Q_z est imparfaite, si bien que les estimations du rapport d'aspect H/D et de la hauteur des nanoparticules sont qualitatives.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
Co NPs à RT	1.2	0.90	1.1	0.30	1.9	$2.7 \cdot 10^{13}$	10%
❶ Co NPs après recuit	1.7	0.80	1.4	0.27	2.8	$1.3 \cdot 10^{13}$	10%
❶ Ag _{0.4} /Co _{0.6}	2.0	0.80	1.7	0.30	2.8	$1.3 \cdot 10^{13}$	6%

Tableau 4.6 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d'aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

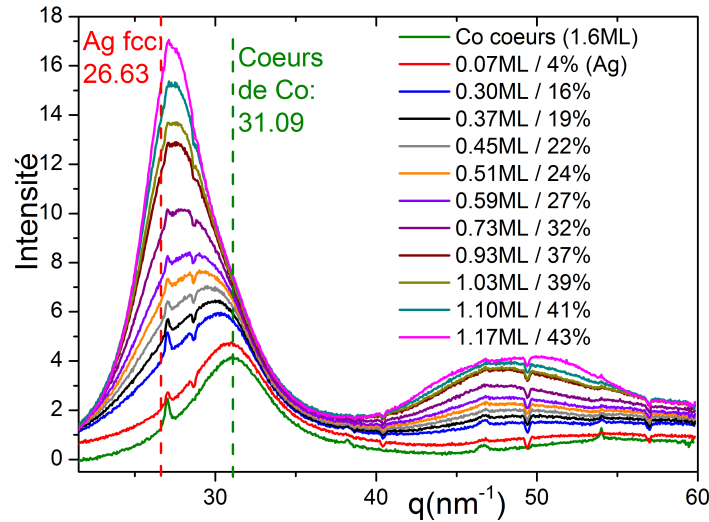


FIGURE 4.7 – Evolution des mesures GIWAXS au cours du dépôt d'Ag sur les cœurs de Co (❶) jusqu'à une quantité d'Ag de 1.17 ML (❶ Ag_{0.4}/Co_{0.6}).

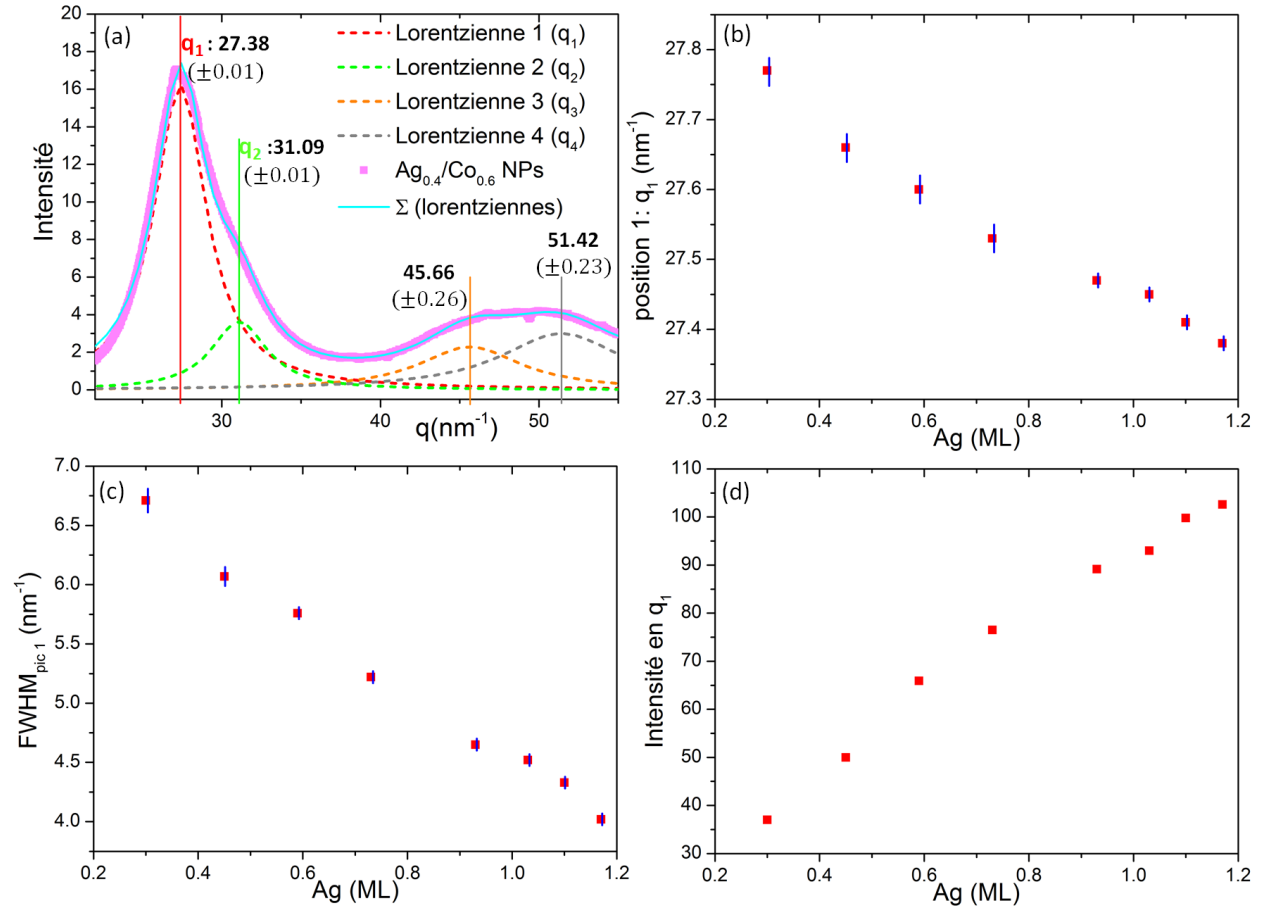


FIGURE 4.8 – (a) Spectres GIWAXS des nanoparticules Ag_{0.4}/Co_{0.6} (en rose) et la somme (en bleu) des quatre courbes lorentziennes (en pointillés) permettant de décomposer le spectre GIWAXS. Évolution en fonction de la quantité d'Ag déposée (b) de la position q_1 , (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM_{pic1}, et (d) de l'intensité intégrée (aire sous la courbe) de la lorentzienne 1 obtenue à partir de la décomposition lorentzienne des spectres GIWAXS à différentes étapes du dépôt d'Ag sur les cœurs de Co recuits. Les barres d'erreur sur l'intensité intégrée du pic en q_1 sont de l'ordre de la taille des points.

échantillon	q_1 (nm ⁻¹)	FWHM ₁ (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	FWHM ₂ (nm ⁻¹)
① Ag _{0.4} /Co _{0.6}	27.38	4.0	31.09	4.2

Tableau 4.7 – q_1 (resp. q_2) et FWHM₁ (resp. FWHM₂) sont la position et la largeur à mi-hauteur de la courbe lorentzienne 1 (resp. 2) de la décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à la fin de la croissance des nanoparticules.

L'évolution structurale des nanoparticules au cours du dépôt d'Ag est suivie grâce aux mesures GIWAXS (Figure 4.7). L'apport des atomes d'Ag entraîne l'apparition de nouvelles contributions au signal de l'intensité diffusée. Elles sont majoritairement localisées à des vecteurs de diffusion plus faibles que les cœurs de Co ($q < 31$ nm⁻¹), et tendent vers la position de la réflexion de Bragg (111) de l'Ag massif fcc. Ces contributions sont attribuables à des paires atomiques de distances plus grandes que celle caractéristique des paires Co-Co. Néanmoins, malgré l'apport des atomes d'Ag, la forme asymétrique du pic de diffusion principal (25 nm⁻¹ $< q < 35$ nm⁻¹) au niveau de son flanc droit

suggère une persistance des contributions des paires Co-Co des cœurs de cobalt initiaux. La figure 4.8 (a) représente la décomposition en courbes lorentziennes obtenue pour le spectre GIWAXS en fin de croissance et indique que le pic principal peut être décomposé en deux pics de diffusion dont la position moyenne de l'un est identique à celle des cœurs de Co initiaux ($q_2 = 31.09 \text{ nm}^{-1}$), alors que l'autre est localisé à un vecteur de diffusion plus petit ($q_1 = 27.38 \text{ nm}^{-1}$). La contribution en q_1 est caractéristique de la position du pic principal des nanoparticules monométalliques d'Ag d'une taille de 1.5 à 3 nm, obtenues dans notre groupe, qui présentent une contraction de la distance moyenne entre les plans denses par rapport à l'Ag fcc massif [26].

Les figures 4.8 (b), (c), et (d) représentent respectivement l'évolution de la position q_1 , de la largeur à mi-hauteur ($\text{FWHM}_{\text{pic1}}$), et de l'aire de la lorentzienne 1 obtenues à partir de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes des spectres GIWAXS à différentes étapes du dépôt d'Ag. Cette décomposition est effectuée dans l'hypothèse où la position q_2 et l'aire de la lorentzienne centrée en q_2 sont identiques à celles obtenues à la fin du dépôt. L'aire du pic en q_1 augmente avec la quantité d'Ag. Au début de la croissance, la largeur à mi-hauteur du pic en q_1 diminue au fur et à mesure du dépôt et sa position évolue vers de plus faibles valeurs de q . Elle se rapproche de la position caractéristique des nanoparticules d'Ag avec une contraction de la distance interatomique moyenne de 3% par rapport à l'Ag massif fcc. Ceci suggère que les distances Ag-Ag sont de moins en moins contraintes par l'arrangement atomique du domaine de Co sur lequel l'Ag se dépose. La diminution de la largeur à mi-hauteur du pic en q_1 témoigne de la formation de domaines d'Ag dont la taille augmente au cours du dépôt.

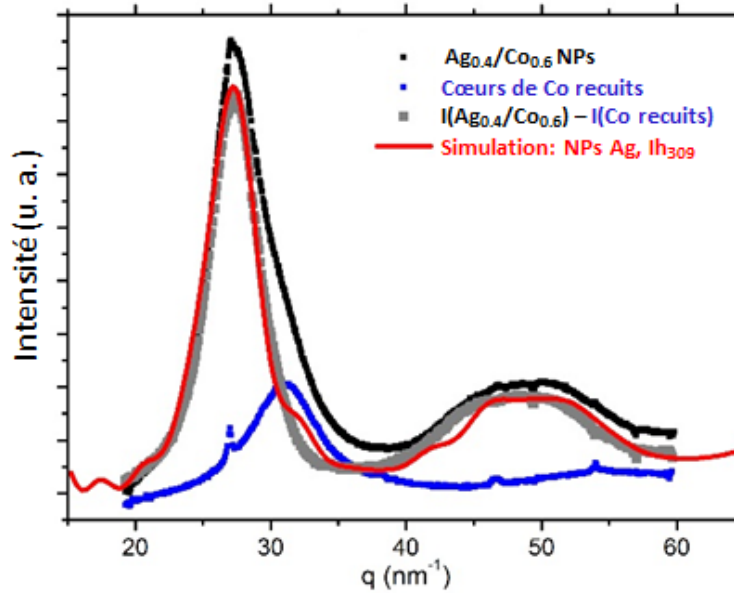


FIGURE 4.9 – Spectre GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$, des cœurs de Co recuits avant dépôt de l'Ag, et d'un modèle de nanoparticules monométalliques d'Ag de géométrie Ih issu de simulations Monte Carlo (cf. 2.3). $I(\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}) - I(\text{Co recuits})$ est le profil d'intensité obtenu après la soustraction du spectre des cœurs de Co au signal GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$.

Dans l'hypothèse où les cœurs de Co sont conservés au cours du dépôt d'Ag, il est possible de soustraire le signal GIWAXS des cœurs de Co initiaux au signal GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ à la fin du dépôt (Figure 4.9). Dans ce cas, le profil de l'intensité restante est très proche

de la simulation du spectre GIWAXS pour un modèle de nanoparticules monométalliques d'Ag. Ce résultat suggère que les interfaces Ag/Co dans les nanoparticules sont peu cohérentes, et que l'état de ségrégation de l'Ag correspond à la formation de domaines monométalliques tridimensionnels (3D). Pour ces nanoparticules de 2 nm avec une composition en Ag de 40%, l'intensité et le profil du pic de diffusion en q_1 permettent d'exclure une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme d'une monocouche bi-dimensionnelle (2D) uniforme en périphérie d'un domaine de Co, ce qui est en accord avec les simulations GIWAXS pour un modèle de particules cœur-coquille (Co-Ag) de la figure 3.15 dans le chapitre 3.

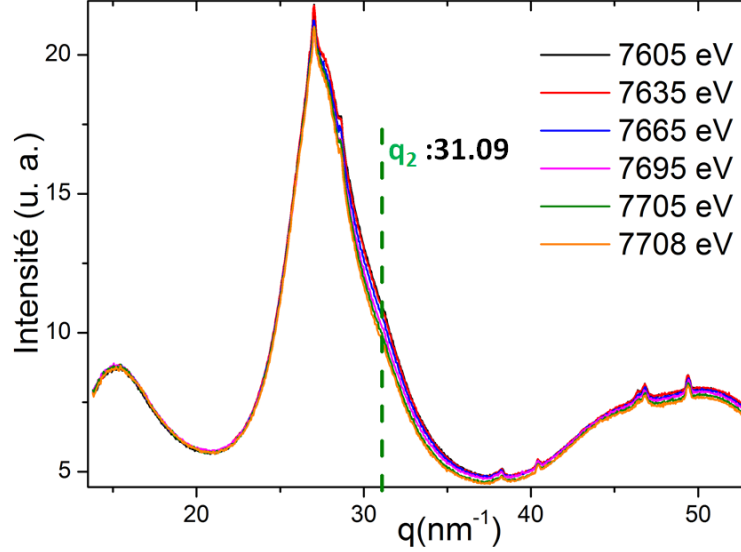


FIGURE 4.10 – Spectres A-GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ sous le seuil K du Co (7709 eV). Sur ces spectres A-GIWAXS le signal de diffusion du substrat n'est pas soustrait contrairement aux spectres GIWAXS. Par conséquent, les pics très fins qui sont associés à la diffraction du porte-échantillon en Ta sont visibles sur les profils.

Afin d'obtenir davantage d'informations sur la configuration chimique des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$, les mesures de diffusion anormale aux grands angles sont réalisées sous le seuil K du Co (7709 eV) et sont présentées sur la figure 4.10. Des variations de l'intensité diffusée avec l'énergie du rayonnement incident sont majoritairement observées sur le flanc droit du pic principal de diffusion autour de la position associée à celle du pic des cœurs de Co initiaux. La figure 4.11 présente les valeurs moyennes du module au carré du facteur de structure des atomes anormaux $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$, des contributions non-anormales $|\overline{F_T(q)}|^2$, et du terme de phase $\overline{\cos(\Phi_T(q) - \Phi_A(q))}$. Ces termes sont extraits des mesures A-GIWAXS à l'aide de la procédure présentée dans la section 3.6.3.2. Le terme $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$ contient uniquement les contributions anormales des paires Co-Co au signal de diffusion, tandis que le terme $|\overline{F_T(q)}|^2$ contient les contributions normales (non anormales) de l'Ag, du Co et du substrat.

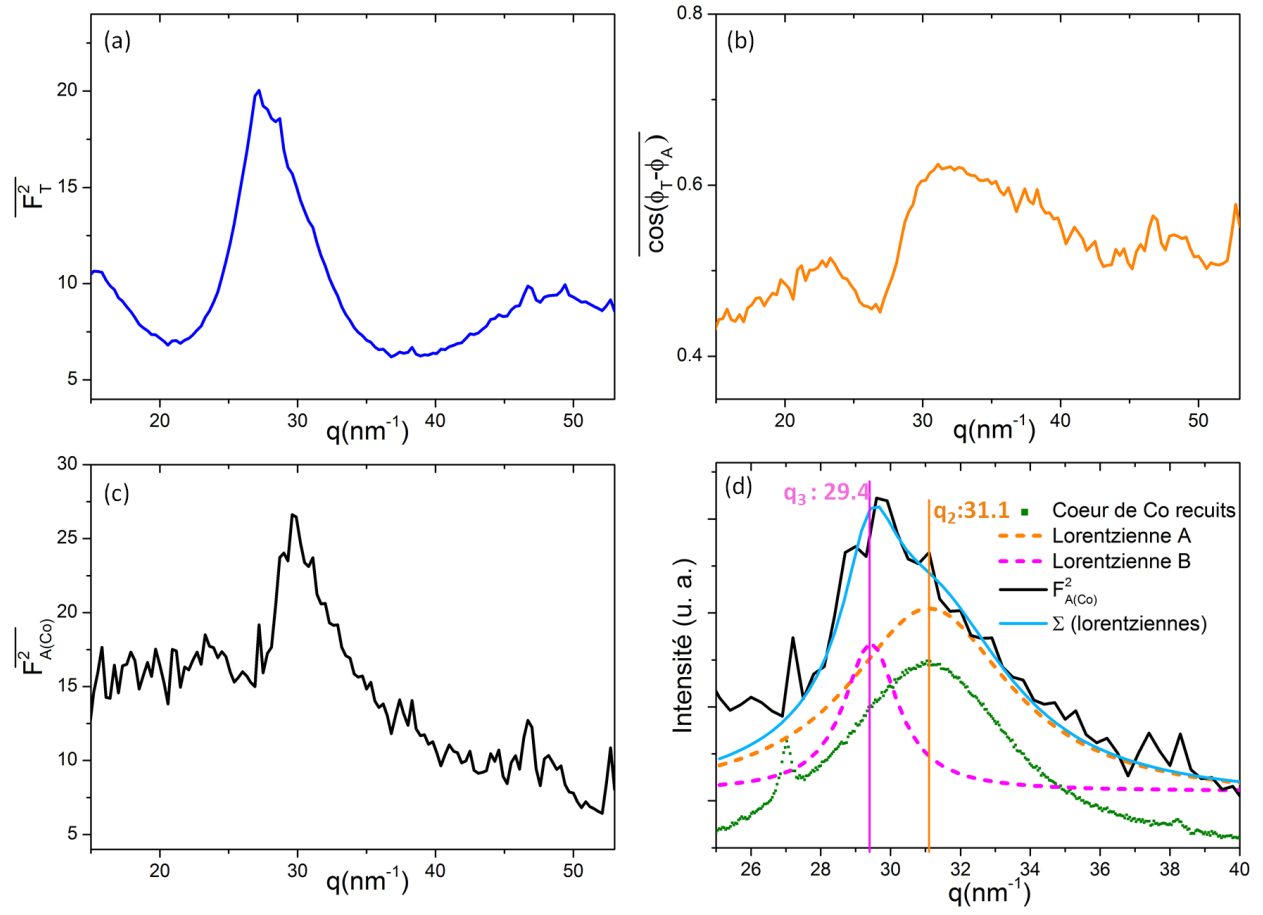


FIGURE 4.11 – Evolution en fonction de q des termes moyens (a) $\overline{|F_T(q)|^2}$, (b) $\overline{\cos(\Phi_T(q) - \Phi_A(q))}$, (c) $\overline{|F_{A(Co)}(q)|^2}$ extraits des mesures A-GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ sous le seuil K du Co. La figure (d) est un agrandissement de la figure (c) sur une gamme en q plus restreinte avec la décomposition en deux courbes lorentziennes centrées en q_3 et q_2 . Le spectre GIWAXS des cœurs de Co initiaux après recuits à 200°C est également reporté sur la figure.

$\overline{|F_{A(Co)}(q)|^2}$ présente un profil différent de celui de $\overline{|F_T(q)|^2}$ qui confirme que l'Ag et le Co ne présentent pas un état de mélange homogène dans les nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$. De plus, $\overline{|F_{A(Co)}(q)|^2}$ présente un pic de forme asymétrique sur son flanc droit qui indique plusieurs contributions. La décomposition en courbes lorentziennes de ce pic indique qu'il peut être décomposé en deux contributions (Figure 4.11 (d)) :

1. Une contribution centrée sur la position q_2 (31.1 nm^{-1}) qui est celle des cœurs de Co recuits avant le dépôt d'Ag, et dont le profil est similaire à celui des cœurs de Co.
2. Une autre contribution centrée en q_3 (29.4 nm^{-1}) à une valeur de q plus faible.

La contribution en q_2 suggère qu'une part des paires Co-Co n'est pas affectée par le dépôt d'Ag puisque la distance entre leurs plans denses est conservée. En revanche, les contributions minoritaires des paires Co-Co localisées en q_3 sont associées à des distances intermédiaires à celles caractéristiques des particules monométalliques d'Ag et de Co. Elles indiquent que l'apport d'Ag affecte en partie les cœurs de Co initiaux et entraîne une dilatation des distances entre les plans denses d'une partie des domaines de Co qui peut correspondre à des atomes de Co situés près des interfaces Ag/Co dans les nanoparticules.

4.2.1.3 Configuration chimique des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ (2 nm)

En résumé, le dépôt d'Ag sur les cœurs de cobalt de 1.7 nm entraîne la nucléation de domaines tridimensionnels d'Ag en périphérie des cœurs de Co :

- soit sous forme de particule Janus avec un unique domaine d'Ag accolé à un domaine de Co
- soit avec plusieurs domaines d'Ag en périphérie d'un domaine de Co.

Cependant, plus les domaines d'Ag seraient nombreux, plus ils seraient petits, ce qui impliquerait une plus faible cohérence de l'Ag, et un ratio du nombre de paires Ag-Co par rapport aux paires Ag-Ag d'autant plus élevé. La taille des domaines monométalliques ne peut pas être estimée avec fiabilité à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffusion car l'effet de distribution des distances interatomiques ne peut être dissocié de celui de la taille des domaines. Étant donné la composition des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$, la configuration chimique la plus probable est la configuration chimique Janus. Néanmoins, la diffusion des rayons X apporte des informations moyennées à l'échelle de l'échantillon, il est donc possible qu'une part des particules présentent une configuration Janus et que d'autres soient éventuellement constituées de deux domaines d'Ag en périphérie d'un domaine de Co.

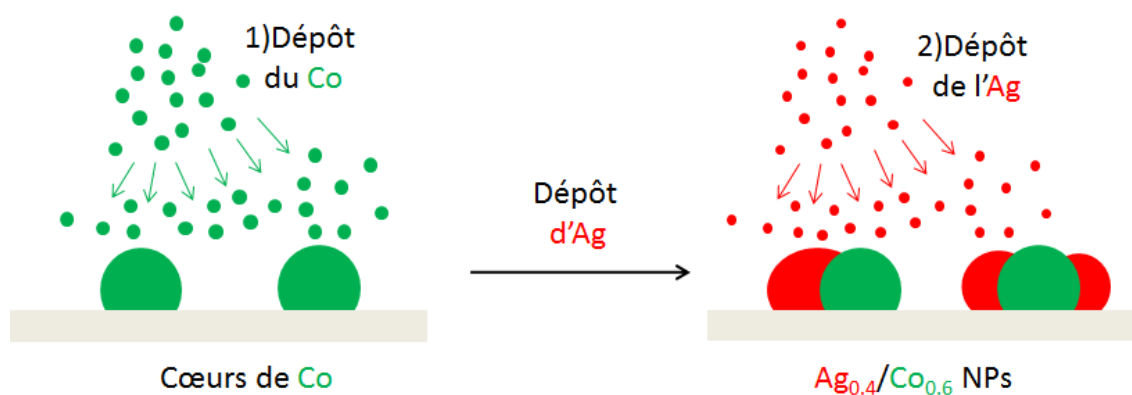


FIGURE 4.12 – Modèles des configurations chimiques possibles lors de l'élaboration de nanoparticules d' $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$ de 2 nm.

4.2.2 Croissance par dépôts simultanés : Ag&Co

4.2.2.1 Croissance des nanoparticules : ② Ag_{0.4}&Co_{0.6}

La croissance des nanoparticules Ag_{0.4}&Co_{0.6} s'effectue par dépôts simultanés de l'argent et du cobalt à des flux respectifs de $0.44 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ et $0.75 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. A la fin de la croissance, la quantité de matière totale est de 3.2 ML (soit $4.8 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2}$) et la composition finale en Ag est de 37%.

La figure 4.13 présente les profils des mesures GISAXS à la fin de la croissance des nanoparticules d'Ag_{0.4}&Co_{0.6}. La meilleure simulation obtenue indique que les particules possèdent un diamètre moyen de $(2.4 \pm 0.8) \text{ nm}$ avec un écart type relatif σ_D/D égal à 0.3. Le rapport d'aspect H/D des objets est de 0.63, ce qui correspond à une hauteur moyenne de $(1.5 \pm 0.5) \text{ nm}$, et les profils GISAXS suggèrent que la dispersion en taille dans la direction parallèle au plan du substrat est supérieure à celle hors du plan. Par ailleurs, la distance moyenne entre les objets est estimée à $(2.9 \pm 1.2) \text{ nm}$, ce qui correspond à une densité de particules (d_{part}) de l'ordre de $1.2 \cdot 10^{13} \text{part. cm}^{-2}$. L'écart entre les quantités de matière calculées à partir de ces paramètres et les mesures RBS est de 2%.

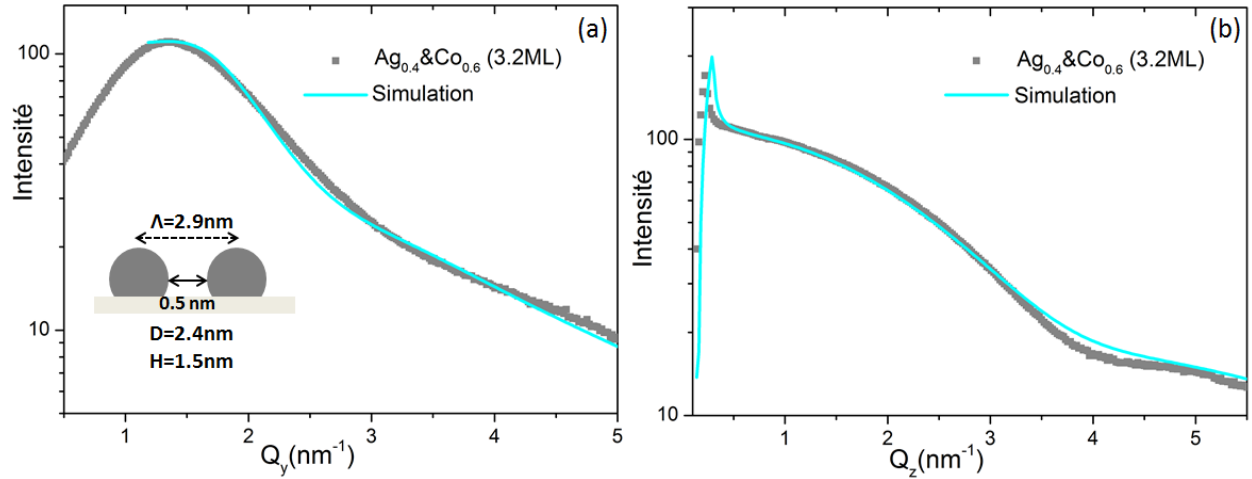


FIGURE 4.13 – Profils des mesures GISAXS dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au plan du substrat des nanoparticules d'Ag_{0.4}&Co_{0.6} à la fin de la croissance (en gris) comparés aux profils simulés (en bleu).

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
② Ag _{0.4} &Co _{0.6}	2.4	0.63	1.5	0.30	2.9	$1.2 \cdot 10^{13}$	2%

Tableau 4.8 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d'aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). $d_{\text{part}} (=1/\Lambda^2)$ est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

Les mesures de diffusion aux grands angles réalisées au cours de la croissance des nanoparticules permettent de suivre l'évolution structurale des objets (Figure 4.14 (a)). Au début de la croissance, les quantités de matière étudiées sont très faibles et le domaine de cohérence des nanoparticules très petit, si bien qu'un unique pic de diffusion étendu sur une large gamme de vecteurs de diffusion est observé entre 23 nm^{-1} et 33 nm^{-1} . Il est donc difficile de faire la distinction entre la formation d'un alliage qui se traduirait par un seul pic de diffusion centré sur une position intermédiaire à celles caractéristiques de l'Ag et du Co selon une loi de type Vegard [269], et une séparation de phase des métaux qui conduirait à deux pics séparés. Par contre, à partir d'une quantité de matière équivalente à 1.6 ML, le pic principal devient de plus en plus asymétrique. Au fur et à mesure que les quantités d'Ag et de Co augmentent, la position du maximum d'intensité tend vers la position caractéristique de la réflexion (111) de l'Ag fcc massif, et l'épaule sur le flanc droit du pic s'accroît. A la fin du dépôt, la décomposition du spectre GIWAXS à l'aide de courbes lorentziennes (Figure 4.14 (b)) permet de distinguer deux pics comme lors de l'étude de l'échantillon précédent. Le premier est localisé en $q_1 = 27.22 \text{ nm}^{-1}$. Sa position est caractéristique de celle du pic de diffusion principal des nanoparticules d'Ag monométalliques [26], alors que le second pic localisé en $q_2 = 30.90 \text{ nm}^{-1}$ est situé entre la position caractéristique des cœurs monométalliques de Co de l'échantillon ① Co (31.09 nm^{-1}) et celle de la réflexion (111) du Co fcc massif (30.70 nm^{-1}). Ce comportement n'est pas compatible avec la formation d'un alliage (au moins à partir de 1.6 ML).

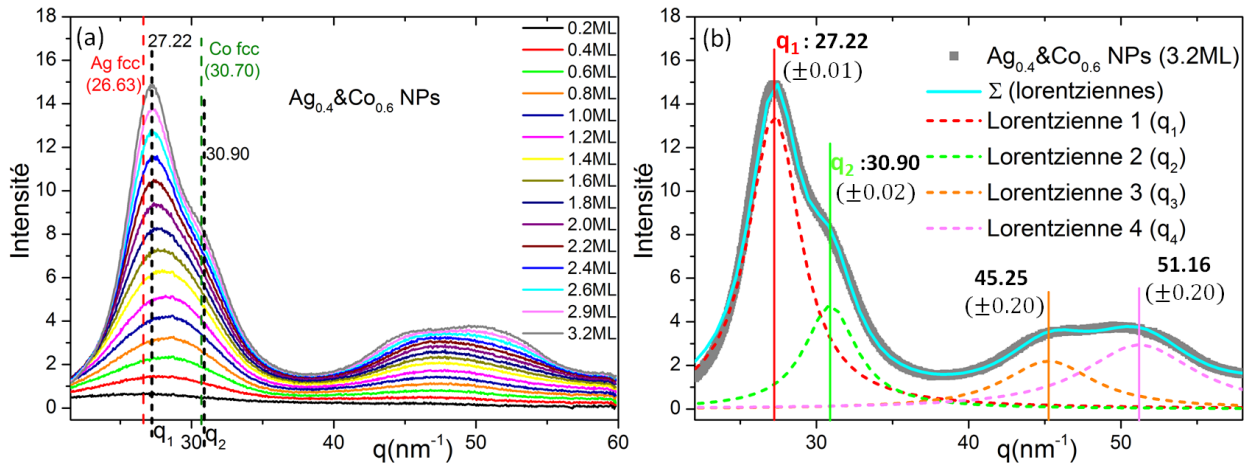


FIGURE 4.14 – (a) Evolution des mesures GIWAXS des nanoparticules d' $\text{Ag}_{0.4}\text{&Co}_{0.6}$ au cours des dépôts simultanés d'atomes d'Ag et de Co. (b) Spectre GIWAXS à la fin de la croissance des nanoparticules (en gris), ainsi que la somme (en bleu) des quatre courbes lorentziennes (en pointillés) permettant la décomposition du spectre GIWAXS.

Les figures 4.15 (a) et (b) représentent respectivement les évolutions de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur ($\text{FWHM}_{\text{pic1}}$ et $\text{FWHM}_{\text{pic2}}$), des lorentziennes 1 et 2 obtenues à partir de la décomposition des spectres GIWAXS à différentes étapes du dépôt de 2.0ML à 3.2ML. Les positions q_1 et q_2 n'évoluent pas au cours du dépôt entre 1.6 ML et 3.2 ML. Les intensités des pics en q_1 et q_2 augmentent avec la quantité de matière. La largeur à mi-hauteur du pic en q_2 est plus large que celle du pic en q_1 , du fait que plusieurs contributions participent au signal de diffusion autour de q_2 qui est proche des positions des pics (111) du Co fcc, ou (002) du Co hcp, et (200) de l'Ag fcc, sans compter les contributions des interfaces Ag-Co. Cependant, au cours du dépôt, $\text{FWHM}_{\text{pic2}}$ évolue peu, ce qui suggère que les domaines de Co conservent un désordre structural important. En revanche, $\text{FWHM}_{\text{pic1}}$ diminue significativement et indique une augmentation de la taille des

domaines cohérents d'Ag.

Étant donné la composition en Ag des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\&\text{Co}_{0.6}$, au début du dépôt, donc à petites tailles ($<2\text{ nm}$), la quantité d'Ag est trop faible pour former une couche qui recouvre entièrement un domaine de Co. Par contre, elle est suffisante à la fin de la croissance. Pourtant, malgré la plus faible énergie de surface de l'Ag ($E_{\text{S}_{\text{Ag}}} = 553\text{ meV.at}^{-1}$, $E_{\text{S}_{\text{Co}}} = 961\text{ meV.at}^{-1}$ [81]), l'évolution des spectres GIWAXS suggère plutôt une démixtion des métaux qu'une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme de particule cœur-coquille (Co-Ag). La nucléation de domaines monométalliques identifiable à partir de 1.6 ML persiste jusqu'à la fin du dépôt.

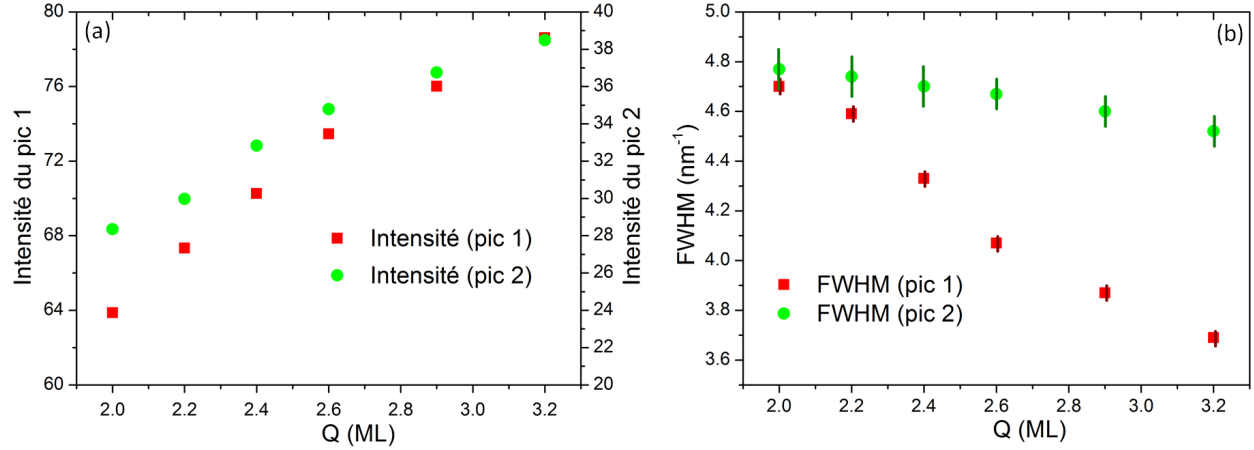


FIGURE 4.15 – Évolution en fonction de la quantité de matière déposée (a) de l'intensité intégrée et (b) de la largeur à mi-hauteur FWHM des lorentziennes 1 et 2 obtenues à partir de la décomposition en courbes lorentziennes des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\&\text{Co}_{0.6}$ à différentes étapes du dépôt. Les barres d'erreur sur l'intensité intégrée des pics en q_1 et q_2 sont de l'ordre de la taille des points.

échantillon	q_1 (nm ⁻¹)	FWHM ₁ (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	FWHM ₂ (nm ⁻¹)
② $\text{Ag}_{0.4}\&\text{Co}_{0.6}$	27.22	3.7	30.90	4.5

Tableau 4.9 – q_1 (resp. q_2) et FWHM₁ (resp. FWHM₂) sont la position et la largeur à mi-hauteur de la courbe lorentzienne 1 (resp. 2) obtenue à partir de la décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à la fin de la croissance des nanoparticules.

4.2.2.2 Rôle du mode de croissance : ② Ag_{0.4}&Co_{0.6} vs ① Ag_{0.4}/Co_{0.6}

L'échantillon ② Ag_{0.4}&Co_{0.6} élaboré par dépôts simultanés des deux métaux présente une densité de particules comparable à l'échantillon précédent ① Ag_{0.4}/Co_{0.6} élaboré par dépôts successifs du Co puis de l'Ag (Tableau 4.10). Pour des étapes de croissance qui correspondent à des quantités de matière comparables (~ 2.5 ML), et des compositions similaires (37% Ag), la taille moyenne des nanoparticules Ag_{0.4}&Co_{0.6} et Ag_{0.4}/Co_{0.6} est de 2 nm (Tableau 4.10). La figure 4.16 présente la comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules Ag_{0.4}&Co_{0.6} et Ag_{0.4}/Co_{0.6}. Le signal de diffusion de ces deux échantillons est très proche, et suggère que l'état de ségrégation des nanoparticules Ag_{0.4}&Co_{0.6} est similaire à celui des nanoparticules Ag_{0.4}/Co_{0.6} : séparation de phase de l'Ag et du Co.

échantillon	Q_{totale} (ML)	[Ag]	d_{part} (part.cm ⁻²)	D_{moy} (nm)
① Ag _{0.4} /Co _{0.6}	2.5	37%	$1.3 \cdot 10^{13}$	2.0
② Ag _{0.4} &Co _{0.6}	2.4	37%	$1.2 \cdot 10^{13}$	2.0

Tableau 4.10 – Caractéristiques des nanoparticules des échantillons élaborés par dépôts successifs ① Ag_{0.4}/Co_{0.6} et par dépôts simultanés ② Ag_{0.4}&Co_{0.6} aux étapes de croissances présentant des quantités de matière comparables (~ 2.5 ML) et une composition en Ag de 37%. Q_{totale} est la quantité de matière totale, [Ag] est la composition en Ag, d_{part} est la densité de nanoparticules et D_{moy} est le diamètre moyen de la distribution de nanoparticules.

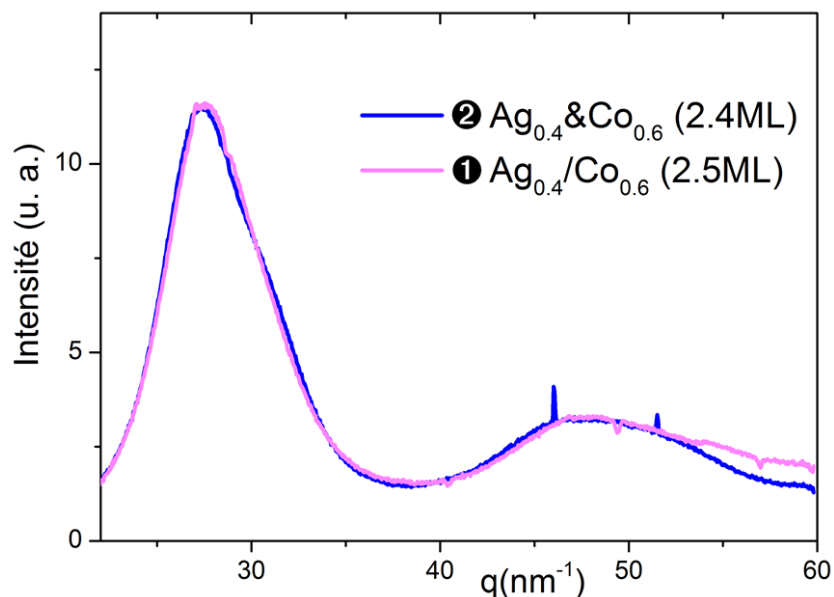


FIGURE 4.16 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules d'Ag_{0.4}&Co_{0.6} (en bleu) et d'Ag_{0.4}/Co_{0.6} (en rose) pour des quantités de matière comparables (~ 2.5 ML), une composition en Ag de 37%, et une taille de l'ordre de 2 nm.

Malgré les dépôts simultanés des deux métaux, et l'absence de cœurs monométalliques initiaux, les nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ d'un diamètre de l'ordre de 2.5 nm et d'une composition en Ag de 40% présentent une configuration chimique ségrégée, comparable à celle des nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}/\text{Co}_{0.6}$, avec une démixtion des métaux où coexistent des domaines (3D) monométalliques d'Ag et de Co sous forme de nanoparticules constituées de deux domaines (Janus) ou plus.

Afin de mieux appréhender le rôle de la différence des énergies de surface du Co et de l'Ag sur l'état de ségrégation du nanoalliage AgCo, des échantillons de nanoparticules bimétalliques élaborées par dépôts successifs de l'Ag puis du Co sont également étudiés. Un tel mode de dépôt impose la formation préalable de nanoparticules monométalliques d'Ag, qui est le métal de plus faible énergie de surface. L'objectif est d'étudier la stabilité d'une configuration qui, si elle était stabilisée par la cinétique de croissance, aboutirait à une structure cœur-coquille (Ag-Co) inverse à celle prévue par les simulations des structures d'équilibre (cf. chapitre 1). Les vitesses de dépôts très lentes qui sont mises en oeuvre (1 atome/min/particule) permettent de suivre l'évolution des cœurs d'Ag initiaux en temps réel à la fois pendant leur croissance et lors du dépôt du Co.

4.2.3 Croissance par dépôts successifs : Co/Ag

4.2.3.1 Croissance des cœurs monométalliques d'Ag : (⊙ Ag)

Les nanoparticules monométalliques d'Ag, nommées cœurs d'Ag, sont élaborées grâce au dépôt d'atomes d'argent à un flux de $0.42 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à une quantité de matière finale de 1.13ML, soit $1.69 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$.

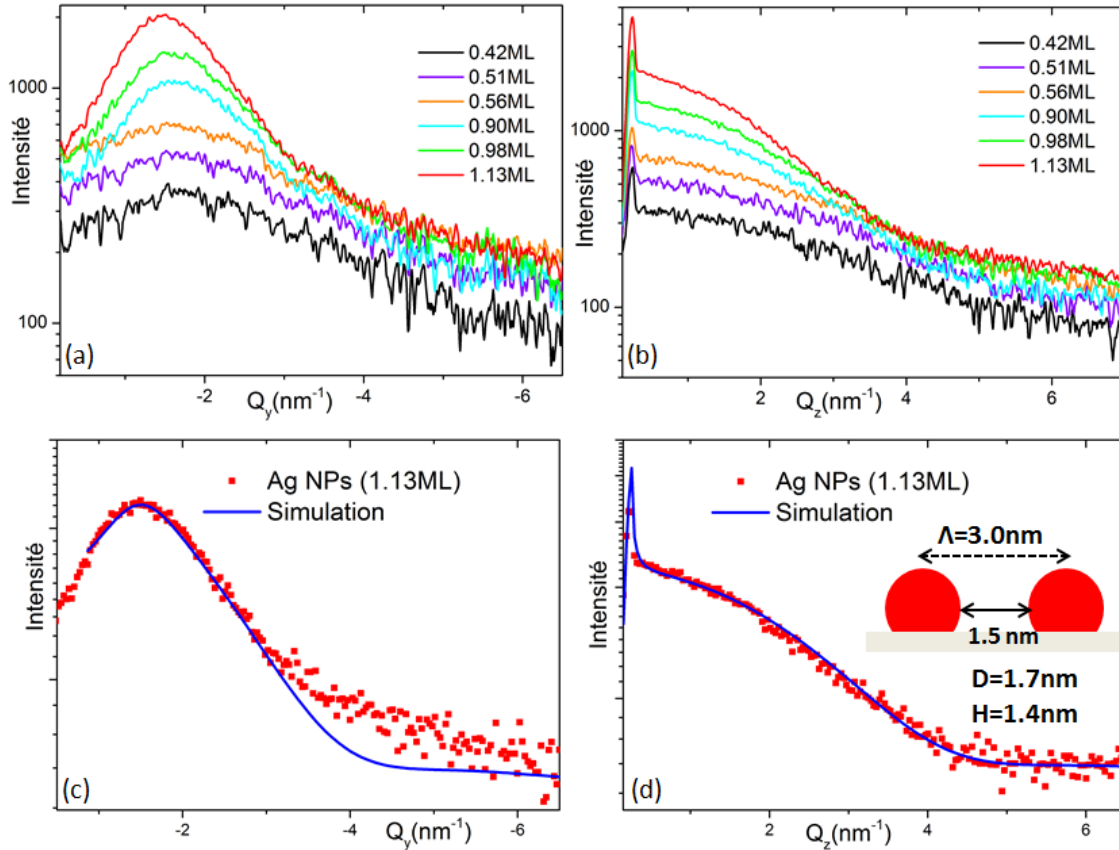


FIGURE 4.17 – Profils de l'intensité diffusée aux petits angles en incidence rasante dans la direction (a) parallèle Q_y et (b) perpendiculaire Q_z au plan du substrat au cours de la croissance des cœurs d'Ag. (c) (resp. (d)) Profil GISAXS à la fin de la croissance des cœurs d'Ag (en rouge) et du spectre simulé (en bleu) dans la direction Q_y (resp. Q_z). La sur-intensité dans la direction Q_y autour de 4 nm^{-1} provient d'un fond de diffusion dans la direction Q_z dû aux fenêtres de Be de la chambre d'analyse.

L'évolution de la morphologie et de l'organisation des nanoparticules d'Ag sur le substrat durant la croissance est étudiée grâce aux mesures GISAXS collectées en temps réel (Figures 4.17 (a) et (b)). Les évolutions des paramètres morphologiques issus des simulations à partir d'une quantité d'Ag de 0.52 ML sont présentées sur les figures 4.18 (a) et (b). L'augmentation de l'intensité diffusée et de la pente des profils de diffusion au cours du dépôt d'Ag sont significatives d'une augmentation de la taille des objets. A partir d'une quantité d'Ag de 0.9 ML, le rapport d'aspect des particules est stable ($H/D=0.83$). Du début jusqu'à la fin du dépôt, la position moyenne du pic de corrélation interparticules évolue légèrement (Figure 4.17 (a)) et se traduit par une légère augmentation de la distance interparticule moyenne (Λ) qui est faible par rapport à l'écart type σ_Λ ($\sim 1.5 \text{ nm}$) : $\Lambda_{0.56 \text{ ML}} = 2.4 \pm 1.7 \text{ nm}$, et $\Lambda_{1.13 \text{ ML}} = 3.0 \pm 1.5 \text{ nm}$. Cette légère augmentation de Λ avec la quantité

d'Ag peut résulter du phénomène de mûrissement d'Ostwald [59] (chapitre 1). Les sites de nucléation formés au début de la croissance sont donc majoritairement conservés au cours du dépôt, et il n'y a pas de formation de sites supplémentaires.

A la fin du dépôt, la simulation des profils GISAXS (Figures 4.17 (c) et (d)) indique que les nanoparticules d'Ag obtenues possèdent un diamètre moyen de (1.7 ± 0.4) nm et une hauteur moyenne de (1.4 ± 0.3) nm. La distribution en taille est unimodale avec un écart type relatif moyen σ_D/D de 0.2. La distance interparticule est de (3.0 ± 1.5) nm, si bien que la densité des nanoparticules est de l'ordre de $1.1 \cdot 10^{13}$ part.cm⁻². La quantité d'Ag calculée à partir de ces paramètres de simulation est de $1.67 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻², ce qui représente un écart inférieur à 2% par rapport à la quantité déterminée par RBS ($1.69 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻²), sachant que l'incertitude sur les mesures RBS est de l'ordre de 5% à 7% .

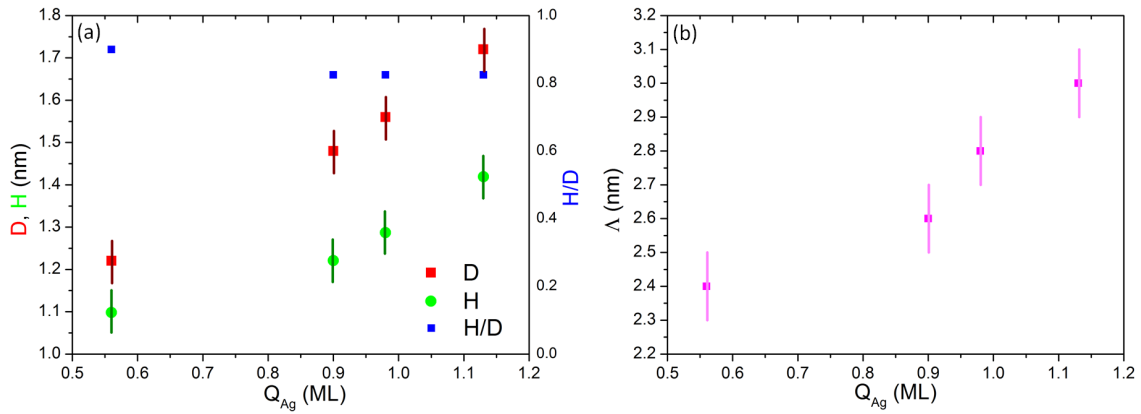


FIGURE 4.18 – Évolution au cours du dépôt d'Ag (a) du diamètre D , de la hauteur H , du rapport d'aspect H/D des cœurs d'Ag, et (b) de la distance interparticule moyenne Λ .

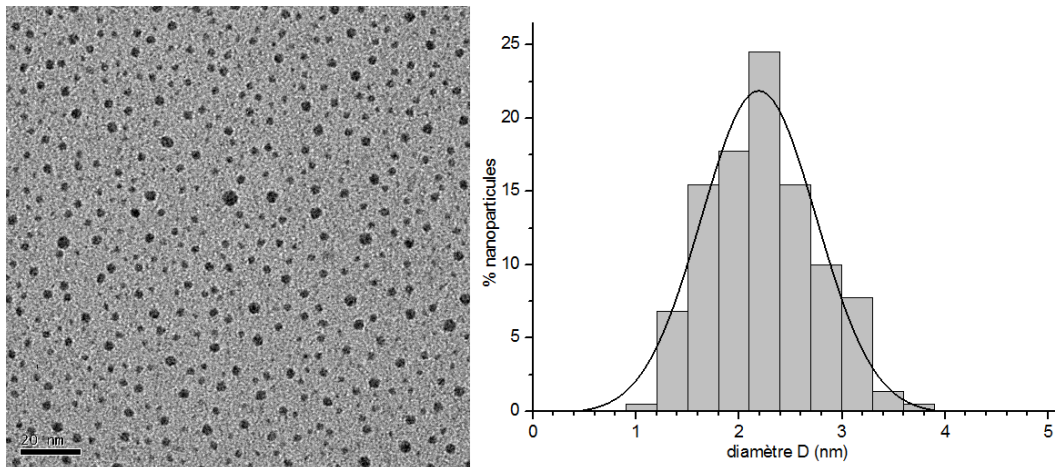


FIGURE 4.19 – Image TEM d'un échantillon de nanoparticules d'Ag d'un diamètre moyen de 2.2 nm et d'écart type relatif moyen (σ_D/D) de 0.26, et l'histogramme de taille associé à partir d'une statistique effectuée sur 200 particules.

Ainsi, les cœurs monométalliques d'Ag étudiés présentent une taille et une distance interparticule comparables à celles des cœurs monométalliques de Co après recuit à 200 ° C de l'échantillon ❶ Ag_{0.4}/Co_{0.6} ($D_{\text{Co cœurs}} = 1.7 \pm 0.5$ nm, $\Lambda_{\text{Co cœurs}} = 2.8 \pm 1.2$ nm). En outre, l'image de microscopie électronique en transmission réalisée sur un échantillon présentant des nanoparticules d'Ag d'une taille moyenne un peu plus élevée (2.2 nm, Figure 4.19) montre que les nanoparticules d'Ag ne sont pas ramifiées. En particulier, l'angle de mouillage de l'argent sur la couche de carbone amorphe est plus élevé que celui du Co, si bien que le taux de couverture des nanoparticules d'Ag est plus faible que celui des nanoparticules de Co non recuites. Par conséquent, aucun recuit post-élaboration n'est nécessaire pour garantir une population de nanoparticules d'Ag non ramifiées et de forme isotrope.

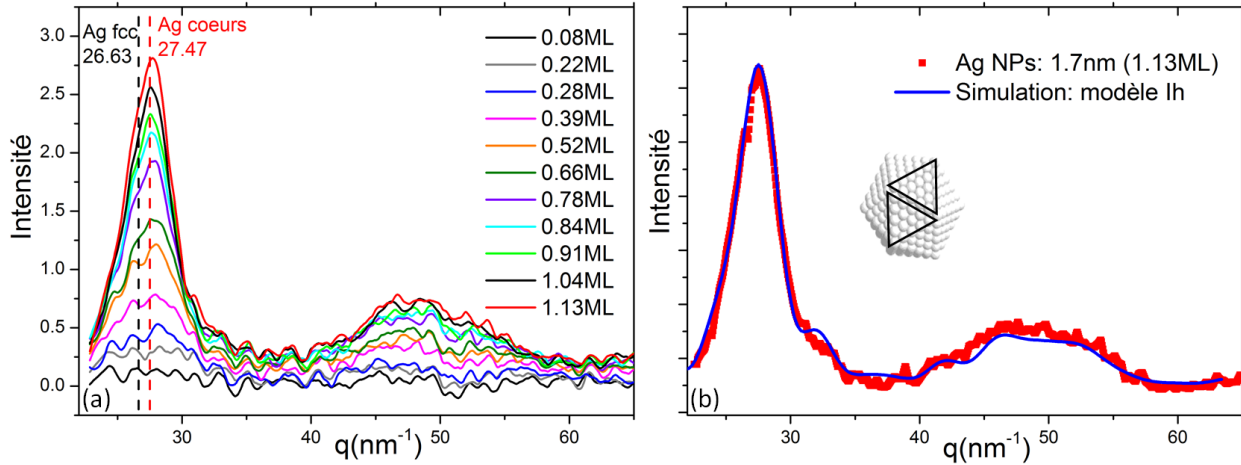


FIGURE 4.20 – (a) Spectres GIWAXS lors de la croissance des cœurs d'Ag. (b) Spectre GIWAXS à la fin de croissance des cœurs d'Ag et simulation du signal GIWAXS associé à un modèle de nanoparticules d'Ag de 309 atomes de structure icosaédrique relaxée obtenu par simulation Monte Carlo (cf. 2.3).

L'évolution structurale au cours de la croissance des nanoparticules d'Ag est suivie à l'aide des mesures GIWAXS présentées sur la figure 4.20 (a). A la fin de la croissance, la position du pic principal de diffusion localisé en $(27.47 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ est significativement supérieure à celle de la réflexion de Bragg (111) de l'Ag fcc massif (26.63 nm^{-1}), et suggère que la géométrie structurale des nanoparticules d'Ag présente un état de contrainte important. La distance interatomique moyenne associée est de 0.280 nm et correspond à une contraction de l'ordre de 3% ($d_{\text{Ag-Ag}_{\text{fcc}}} = 0.289$ nm). Une contraction de cet ordre de grandeur et le profil global du signal GIWAXS peuvent être la signature d'une organisation géométrique non-périodique [26]. En particulier, la figure 4.20 (b) démontre qu'un modèle de particules monométalliques d'Ag de 309 atomes de géométrie icosaédrique relaxée présente un signal de diffusion comparable à celui de l'échantillon. L'état de contrainte de la géométrie icosaédrique est en accord avec les contractions observées expérimentalement. En outre, la géométrie icosaédrique et des structures fcc avec des fautes d'empilement ont été observés sur des échantillons de nanoparticules d'Ag similaires lors d'observations ex-situ par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (Figure 4.21).

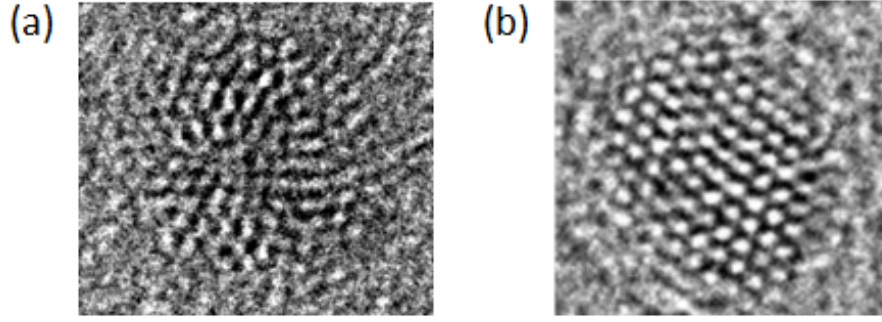


FIGURE 4.21 – Images HRTEM d’une nanoparticule d’Ag de 2 nm (a) de géométrie icosaédrique et (b) de structure fcc avec des fautes d’empilement

Par conséquent, pour des conditions environnementales similaires et des vitesses de dépôts comparables, les cœurs d’Ag d’une taille moyenne de 1.7 nm présentent une organisation structurale principalement icosaédrique, contrairement aux cœurs de Co de même taille qui présentent un désordre structural assimilable à celui d’un objet amorphe. D’autres cœurs d’Ag (❸ Ag) étudiés par la suite indiquent que la géométrie icosaédrique est conservée à plus grande taille.

4.2.3.2 Dépôt d’atomes de Co sur les cœurs d’Ag : ❸ Co_{0.8}/Ag_{0.2} et ❹ Co_{0.8}/Ag_{0.2}

4.2.3.2.1 Échantillons ❸ Co_{0.8}/Ag_{0.2} et ❹ Co_{0.8}/Ag_{0.2}

Le dépôt d’atomes de Co sur les cœurs d’Ag s’effectue à un flux de $1.15 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu’à une quantité finale de cobalt équivalente à 5.4 ML soit $8.1 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$. A la fin de la croissance, la quantité de matière totale de l’échantillon ❸ Co_{0.8}/Ag_{0.2} est de $9.7 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ et la composition finale en Ag est de 17%.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
❸ Ag NPs	1.7	0.83	1.4	0.20	3.0	$1.1 \cdot 10^{13}$	2%
❸ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	3.5	0.64	2.3	0.25	4.0	$6.3 \cdot 10^{12}$	10%

Tableau 4.11 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d’aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l’écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle recalculée à partir des paramètres de la simulation.

L’évolution de l’intensité diffusée aux petits angles est présentée sur les figures 4.22 (a) et (b). Les spectres dans la direction Q_z sont normalisés par rapport à l’intensité du pic de Yoneda. Les évolutions du diamètre D , de la hauteur H et du volume V des particules, déterminées à partir des simulations des profils GISAXS aux différents stades du dépôt, sont reportées sur la figure 4.22 (c). Les évolutions du rapport d’aspect H/D et de la distance interparticule Λ sont reportées sur la figure 4.22 (d).

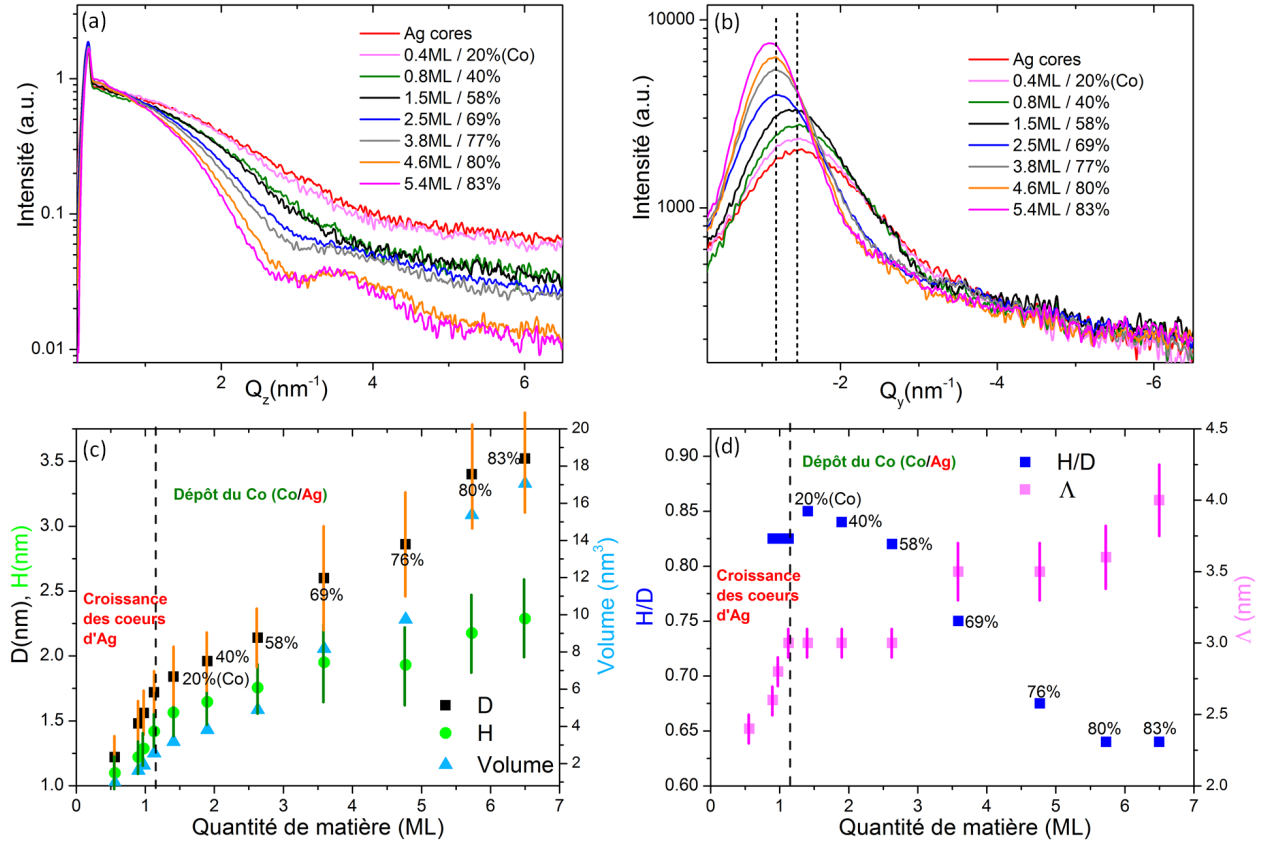


FIGURE 4.22 – (a) Évolution des profils des mesures GISAXS (a) normalisées sur l'intensité du pic de Yoneda dans la direction Q_z , et (b) dans la direction Q_y au cours du dépôt de Co sur les cœurs d'Ag jusqu'à une quantité de Co de 5.4ML (● Co $_{0.8}$ /Ag $_{0.2}$). (c) Évolution du diamètre (D), de la hauteur (H) et du volume (V) des nanoparticules déduite à partir des simulations des profils GISAXS au cours de la croissance des cœurs d'Ag puis du dépôt du Co. (d) Évolution du rapport d'aspect (H/D) et de la distance interparticule (Λ) en fonction de la quantité de matière.

A titre d'exemple, la simulation des mesures GISAXS ($\text{écart}_{Q(\text{RBS})} < 2\%$) obtenues après un dépôt de 0.8 ML de Co équivalent à une composition moyenne en Co de 40% (● Co $_{0.4}$ /Ag $_{0.6}$) est présentée sur les figures 4.23 (a) et (b). Elle indique qu'à ce stade de la croissance les particules possèdent un diamètre moyen de (1.9 ± 0.5) nm avec un rapport d'aspect de 0.8 et un écart type relatif moyen de 0.23 qui est légèrement supérieur à celui des cœurs d'Ag initiaux ($\sigma_D/D=0.20$). De plus, la distance moyenne (Λ) entre les nanoparticules Co $_{0.4}$ /Ag $_{0.6}$ est identique à celle des cœurs d'Ag ($\Lambda = 3 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$), ce qui suggère que le dépôt de Co n'induit pas la nucléation de nouvelles particules et garantit l'élaboration de nanoparticules bimétalliques. Les observations par TEM présentées dans les travaux de thèse de Z. Kataya confirment la formation de particules bimétalliques lors du dépôt de Co sur des échantillons de cœurs d'Ag de densité comparable à l'échantillon étudié [26].

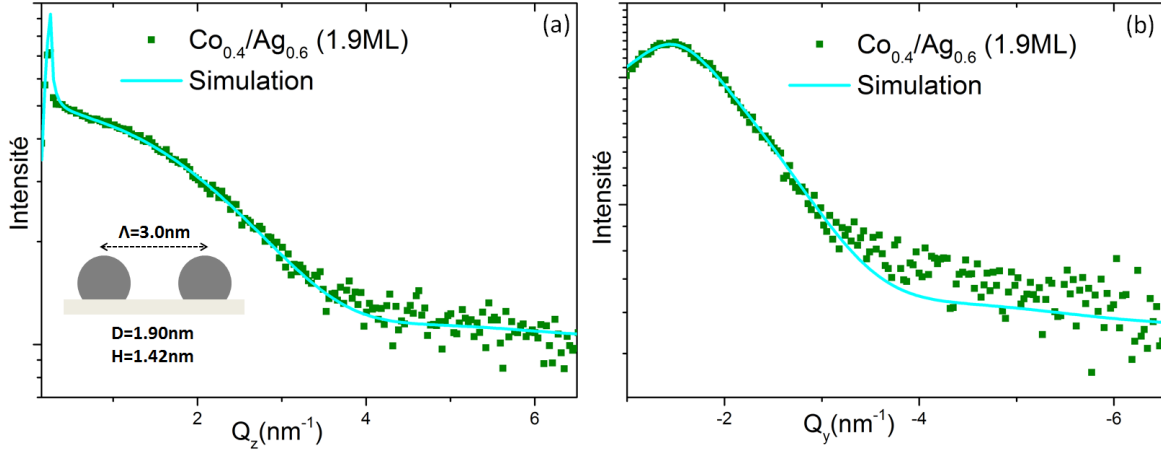


FIGURE 4.23 – (a) (resp.(b)) Exemple de la simulation (en bleu) des mesures GISAXS (en vert) dans la direction Q_z (resp. Q_y) après le dépôt de 0.8ML de Co sur les cœurs d'Ag ($\text{Co}_{0.4}/\text{Ag}_{0.6}$).

Au cours du dépôt, le volume moyen des nanoparticules augmente avec l'apport de Co et les particules présentent une forme de plus en plus anisotrope car le rapport d'aspect diminue. Autour de 60% de Co (soit $Q_{\text{Co}} = 2.5 \text{ ML}$ et $Q_{\text{totale}} = 3.6 \text{ ML}$), la diminution du rapport d'aspect s'accroît et un saut de la valeur de la distance interparticule Λ est observé (Figure 4.22 (d)) en lien avec le décalage du maximum du pic de corrélation des mesures GISAXS dans la direction Q_y (cf. traits verticaux en pointillés sur la figure 4.22 (b)). Il faut noter que la quantité de matière déposée devient importante et que la taille des objets est proche de la distance interparticule moyenne, si bien qu'un début de ramification des particules peut aussi avoir lieu et accentuer la chute du rapport d'aspect observée. En effet, à la fin de la croissance le diamètre moyen des particules est de $(3.5 \pm 1.0) \text{ nm}$, il est donc supérieur à la distance interparticule du début du dépôt ($\Lambda_{\text{Co}_{0.4}/\text{Ag}_{0.6}} = 3 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$), ce qui conforte l'hypothèse d'une ramification des objets par coalescence statique [15] (Figure 4.22 (d)).

A partir de 2.5 ML, la taille des nanoparticules et leur composition permettent de discriminer les simulations GISAXS pour différents types de configurations chimiques des particules :

- alliée
- cœur-coquille (Co-Ag)
- cœur-coquille (Ag-Co)
- une ségrégation de l'un des métaux en périphérie du second dans la direction parallèle au plan du substrat, et donc sans recouvrir le second métal. Ce modèle permet de s'approcher au mieux d'une configuration de type Janus (cf. 3.5.4.4.3).

Seul un modèle cœur-coquille permet de simuler au mieux l'intensité du pic de Yoneda dans la direction Q_z et le profil global des spectres, et uniquement le modèle cœur-coquille (Co-Ag) présente un accord satisfaisant avec les quantités de matière et la composition de l'échantillon. La configuration cœur-coquille (Ag-Co) inverse ne le permet pas (cf. méthodologie d'analyse des mesures GISAXS 3.5).

La figure 4.24 présente la simulation des spectres GISAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.69}/\text{Ag}_{0.31}$ (écart $_{\text{Q(RBS)}} \sim 7\%$). Les simulations indiquent qu'à ce stade de la croissance, les nanoparticules sont constituées d'un cœur de Co de diamètre ($D_{\text{Coeur Co}}$) de 2.1 nm et d'une coquille d'Ag d'une épaisseur moyenne ($e_{\text{coq. Ag}} = dR = dH = 0.25 \text{ nm}$) d'une monocouche. Le diamètre total D des nanoparticules est de $(2.6 \pm 0.8) \text{ nm}$, le rapport d'aspect est de 0.75, et la hauteur totale H est de $(2.0 \pm 0.6) \text{ nm}$ (Figures 4.22 (c) et (d)).

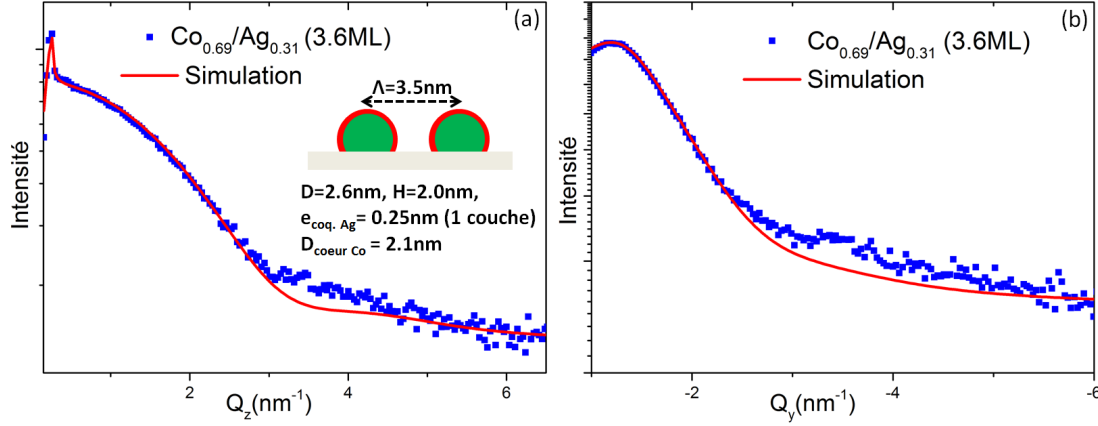


FIGURE 4.24 – Simulation des mesures GISAXS dans la direction (a) Q_z (resp. (b) Q_y) après le dépôt de 2.5ML de Co sur les cœurs d'Ag ($\text{Co}_{0.69}/\text{Ag}_{0.31}$).

Finalement, à la fin de la croissance les nanoparticules ③ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ d'un diamètre de $(3.5 \pm 1.0) \text{ nm}$ présentent un rapport d'aspect de 0.63 qui correspond à une hauteur de $(2.3 \pm 0.7) \text{ nm}$, et la distance interparticule moyenne finale est de $(4 \pm 1.6) \text{ nm}$ (Tableau 4.11). Les simulations sont effectuées pour un modèle de particule cœur-coquille (Co-Ag) (écart $_{\text{Q(RBS)}} \sim 2\%$). Le cœur de Co présente une taille de l'ordre de 3.1 nm. Étant donné la composition moyenne des particules, la quantité d'Ag est insuffisante pour former une coquille complète. L'épaisseur moyenne de la coquille est donc inférieure à une monocouche ($e_{\text{coq. Ag}} = dR = dH = 0.18 \text{ nm}$, $e_{1 \text{ couche}} \sim 0.25 \text{ nm}$).

L'évolution structurale des nanoparticules ③ Co/Ag au cours du dépôt de Co est étudiée grâce aux mesures GIWAXS (Figure 4.25).

Étape 1 :

Jusqu'à une quantité de Co équivalente à 1.3ML ($\text{Co}_{0.54}/\text{Ag}_{0.46}$), l'apport de Co ne modifie pas la position du maximum d'intensité du pic de diffusion principal (Figure 4.25 (a) et (b)). Le pic reste localisé en $q_1 (= 27.47 \pm 0.01 \text{ nm}^{-1})$ au niveau de la position associée aux contributions des cœurs d'Ag initiaux. De nouvelles contributions apparaissent sur le flanc droit du pic principal autour de la position $q_2 (\sim 31.1 \text{ nm}^{-1})$ qui est caractéristique des contributions des nanoparticules de Co (cf. ① Co). La figure 4.26 présente les évolutions de l'intensité intégrée des pics en q_1 et q_2 obtenues à partir de la décomposition en courbes lorentziennes des spectres au cours du dépôt de Co. Dans un premier temps, l'intensité diffusée en q_1 augmente puis elle diminue, alors que l'intensité diffusée en q_2 augmente proportionnellement à la quantité de Co. Ces observations suggèrent une accommodation des atomes de Co à l'arrangement atomique de l'Ag au tout début du dépôt (Figure 4.25 (c)), puis la formation d'un nombre conséquent de paires Co-Co non contraintes qui n'affectent pas significativement la structure des cœurs d'Ag.

Etape 2 :

Pour une quantité de Co de 2.5 ML jusqu'à la fin de la croissance (Figure 4.25 (d)), l'intensité diffusée en q_1 chute considérablement, tandis que l'intensité diffusée en q_2 augmente (Figure 4.26). Les profils GIWAXS indiquent alors la formation d'un domaine monométallique de Co qui croît avec l'apport de Co, ainsi qu'une perte de cohérence notable des domaines d'Ag, ce qui traduit une altération des cœurs d'Ag initiaux.

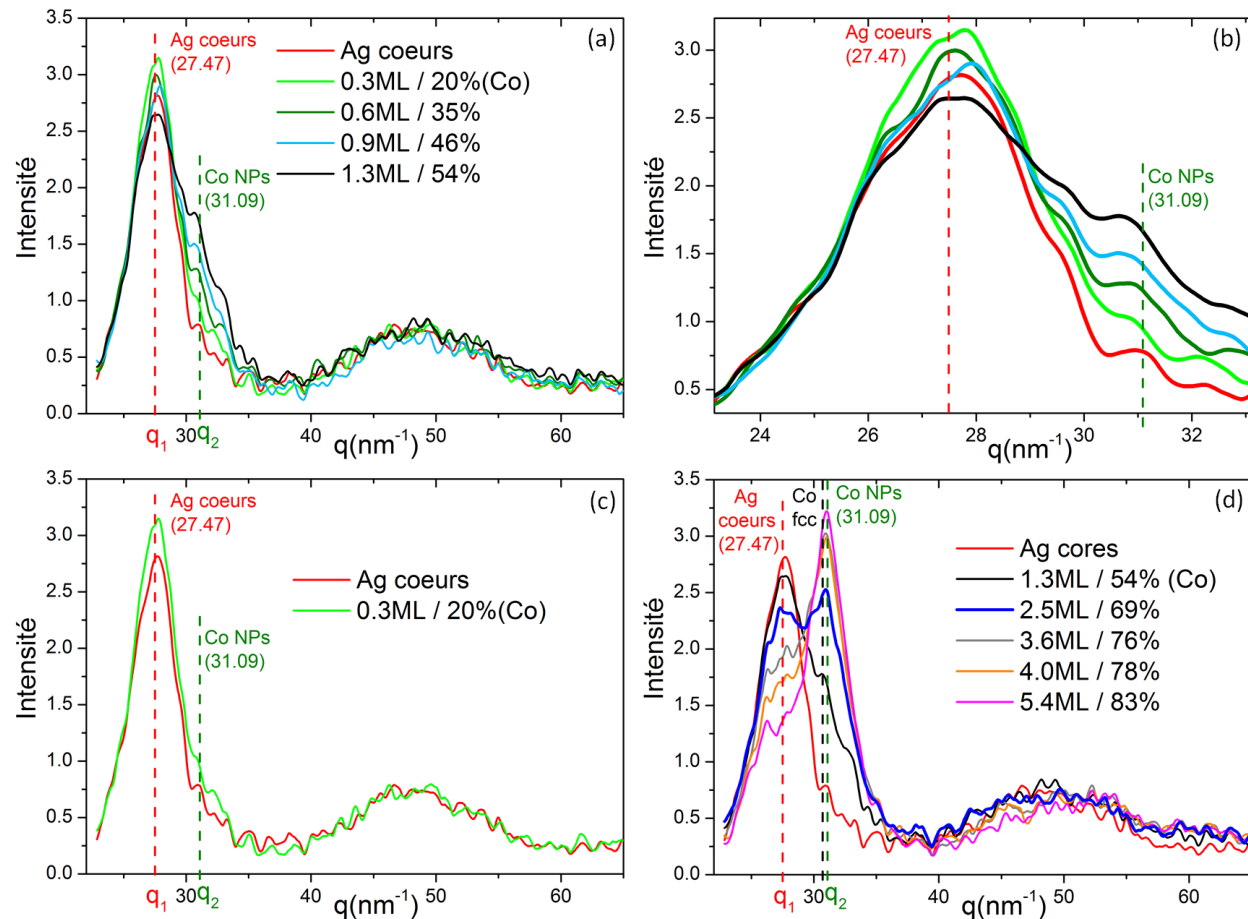


FIGURE 4.25 – Évolution des mesures GIWAXS au cours du dépôt de Co sur les cœurs d'Ag (a, b) jusqu'à une quantité de Co de 1.3ML (Co_{0.54}/Ag_{0.46}), puis (d) pour une quantité de Co de 1.3ML à 5.4ML (Co_{0.8}/Ag_{0.2}). (c) Spectres GIWAXS des cœurs d'Ag et des nanoparticules Co/Ag au tout début du dépôt de Co (20%).

échantillon	q_1 (nm ⁻¹)	FWHM ₁ (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	FWHM ₂ (nm ⁻¹)
Ag	27.47	3.9	-	-
Co _{0.8} /Ag _{0.2}	26.48	4.3	31.06	3.8

Tableau 4.12 – q_1 (resp. q_2) et FWHM₁ (resp. FWHM₂) sont la position et la largeur à mi-hauteur de la courbe lorentzienne 1 (resp. 2) de la décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à la fin de la croissance des nanoparticules.

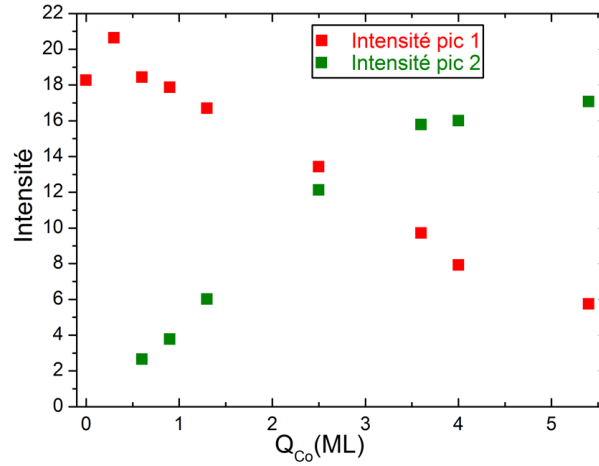


FIGURE 4.26 – Évolution de l'intensité intégrée des pics localisés en q_1 et q_2 obtenue à partir de la décomposition en courbes lorentziennes des spectres expérimentaux.

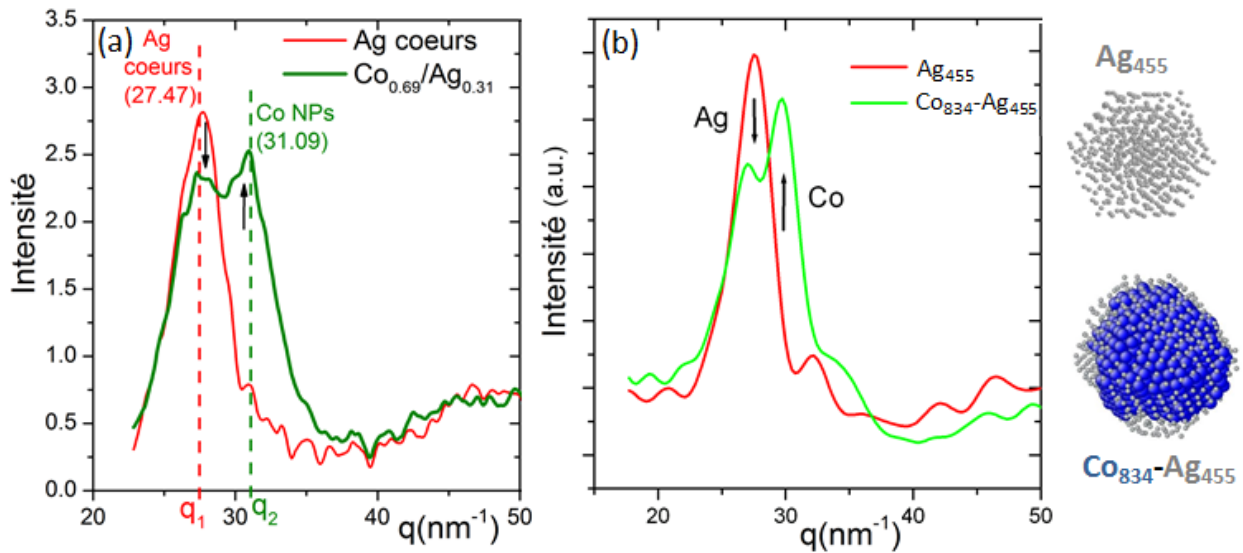


FIGURE 4.27 – (a) Spectres GIWAXS expérimentaux des cœurs d'Ag (⊙) et des nanoparticules Co_{0.69}/Ag_{0.31}. (b) Spectres GIWAXS simulés à 16 keV à partir d'un modèle relaxé de nanoparticule d'Ag de 455 atomes (2 nm) et d'un modèle relaxé de nanoparticule cœur-coquille (Co₈₃₄-Ag₄₅₅) de 3 nm constituée d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche. Ces modèles sont obtenus à partir de simulations MC (cf. 2.3).

Pour 69% de Co, l'existence de domaines cohérents de Co et la perte de cohérence des cœurs d'Ag peuvent signifier que le dépôt de Co conduit à une ségrégation des atomes d'Ag en surface des domaines de Co sous la forme d'une coquille plus ou moins complète. Les spectres expérimentaux des cœurs d'Ag initiaux et des nanoparticules Co_{0.69}/Ag_{0.31} sont confrontés aux simulations GIWAXS d'un modèle relaxé de nanoparticule d'Ag de 2 nm (455 atomes) et d'un modèle relaxé de nanoparticule cœur-coquille (Co₈₃₄-Ag₄₅₅) de 3 nm constituées d'un cœur de Co de géométrie

TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche (Figure 4.27). Le profil du spectre GIWAXS du modèle cœur-coquille, et en particulier le rapport des intensités, sont comparables au spectre expérimental. De plus, la comparaison avec la simulation GIWAXS d'un modèle de particule AgCo Janus d'une taille de l'ordre de 3 nm (figure 4.28), conforte l'hypothèse d'une ségrégation de l'Ag sous la forme d'une couche en périphérie des domaines de Co à la suite de la décohésion des cœurs d'Ag.

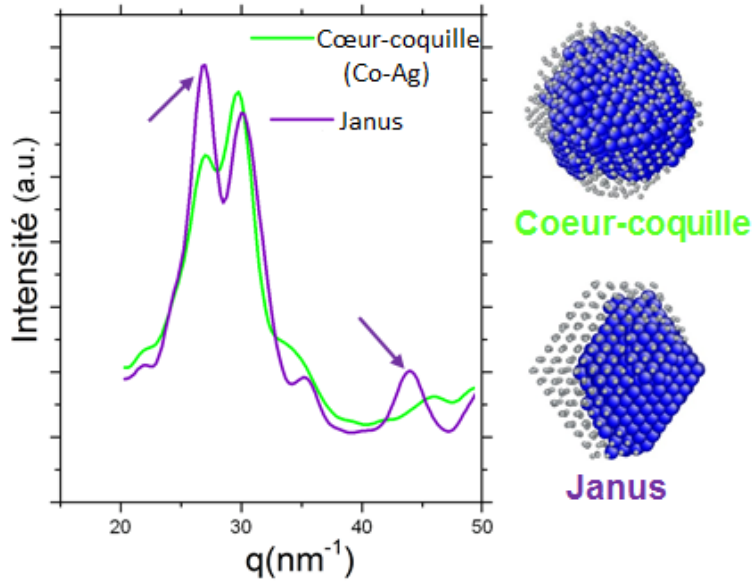


FIGURE 4.28 – Simulations GIWAXS à 16 keV de modèles relaxés de nanoparticules $\text{Ag}_{455}\text{Co}_{834}$ de 3 nm de configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag) et Janus obtenus à partir de simulations MC (cf. 2.3).

Etape 3 :

Au-delà de 70% de Co, la quantité d'Ag n'est plus suffisante pour former une couche complète autour des cœurs de Co. Le diamètre des nanoparticules devient de l'ordre de grandeur de la distance interparticule. Le dépôt de Co participe à la coalescence statique en couvrant la surface du substrat, ce qui explique le changement de pente de l'intensité du pic en q_2 .

Afin de compléter l'étude sur l'état de ségrégation, des mesures de diffusion anormale sont réalisées sur l'échantillon ④ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ qui est similaire à l'échantillon ③ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$. Les résultats sur la morphologie des cœurs ④ Ag et des particules ④ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ sont donnés dans le tableau 4.13.

La meilleure simulation des mesures GISAXS est obtenue pour un modèle de particule cœur-coquille (Co-Ag) (Figure 4.29). La taille du cœur de Co est de 2.6 nm, et l'épaisseur moyenne de la coquille est inférieure à une monocouche ($e_{\text{coq. Ag}} = dR = dH = 0.16 \text{ nm}$, $e_{1 \text{ couche}} \sim 0.25 \text{ nm}$). Étant donné la composition moyenne des particules, la quantité d'Ag est insuffisante pour former une coquille complète.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
④ Ag NPs	1.9	0.77	1.5	0.24	3.5	$8.2 \cdot 10^{12}$	10%
④ Co _{0.8} /Ag _{0.2}	2.9	0.75	2.1	0.25	3.5	$8.2 \cdot 10^{12}$	2%

Tableau 4.13 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d’aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l’écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

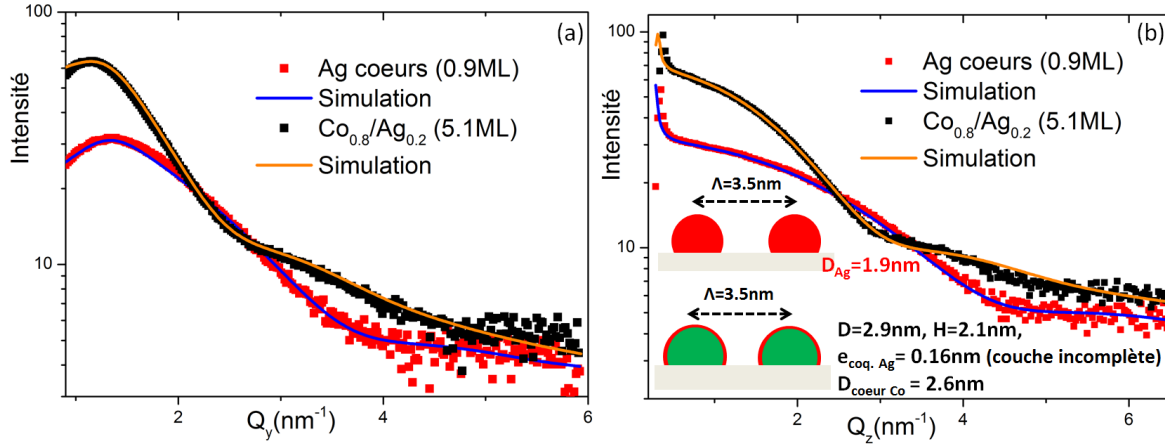


FIGURE 4.29 – Profils GISAXS dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat des cœurs d’Ag (④) (0.9ML) avant dépôt du cobalt (en rouge), puis des nanoparticules bimétalliques Co_{0.8}/Ag_{0.2} (5.1ML) à la fin du dépôt du cobalt (en noir), ainsi que les profils simulés des cœurs d’Ag (en bleu) et des nanoparticules ④ Co_{0.8}/Ag_{0.2} (en orange).

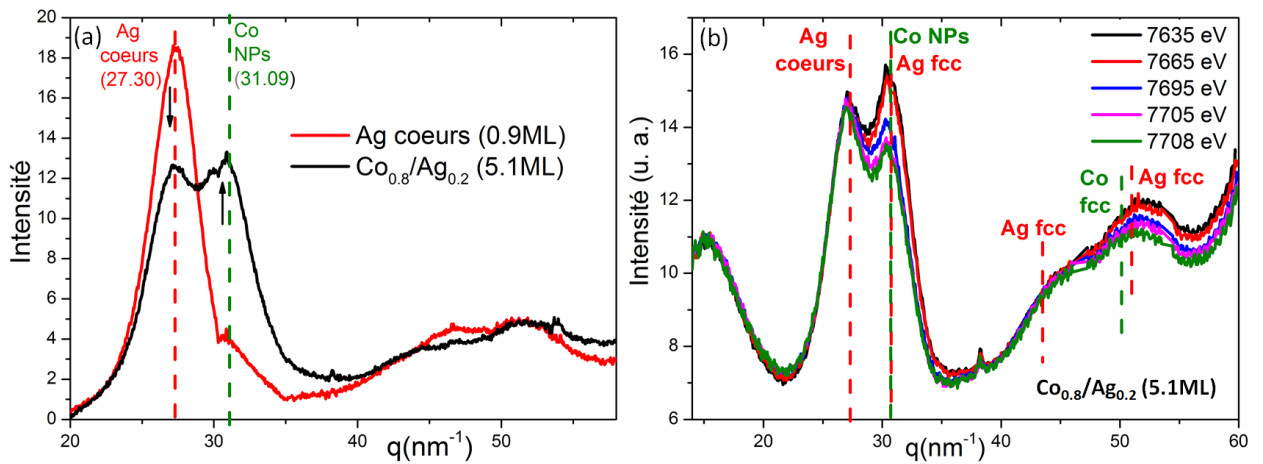


FIGURE 4.30 – (a) Spectres GIWAXS des cœurs d’Ag (0.9ML) et des nanoparticules de Co_{0.8}/Ag_{0.2} (④). (b) Spectres A-GIWAXS des nanoparticules Co_{0.8}/Ag_{0.2} à cinq énergies sous le seuil K du Co (7709 eV). Sur ces spectres A-GIWAXS le signal de diffusion du substrat n’est pas soustrait contrairement aux spectres GIWAXS.

La comparaison des profils GIWAXS des cœurs ④ Ag initiaux et des nanoparticules ④ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ en fin de croissance montre le même phénomène de décohésion des cœurs d'Ag (4.30 (a)) que dans le cas de l'échantillon précédent (Figure 4.27).

Les mesures de diffusion anormale de l'échantillon $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (5.1ML) collectées à cinq énergies sous le seuil K du Co sont présentées sur la figure 4.30 (b). Des variations significatives de l'intensité diffusée sont principalement observées autour de 31 nm^{-1} et de 52 nm^{-1} . Elles sont situées à des positions proches de celles caractéristiques de réflexions de Bragg du Co fcc massif ($q_{(111)} = 30.71 \text{ nm}^{-1}$, $q_{(220)} = 50.14 \text{ nm}^{-1}$)¹. Aucune variation notable n'est observée à des positions uniquement attribuables aux paires Ag-Ag des cœurs d'Ag initiaux.

La figure 4.31 présente les simulations A-GIWAXS à différentes énergies à partir d'un modèle relaxé de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Ag}_{455}\text{-Co}_{834}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche. Bien que ce modèle de particule cœur-coquille construit sur un arrangement fcc présente une structure plus ordonnée que celle des nanoparticules ④ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (5.1ML), et une composition plus riche en Ag (35%), il permet d'évaluer la signature A-GIWAXS associée à une configuration chimique de type cœur-coquille et d'estimer les variations d'intensité attendues. En particulier, les variations de l'intensité diffusée et l'évolution de la forme des profils de diffusion sont importantes au niveau des pics situés autour de 30 nm^{-1} et 50 nm^{-1} (flèches vertes), soit sur des positions qui correspondent à celles où les effets anomaux sont observés expérimentalement.

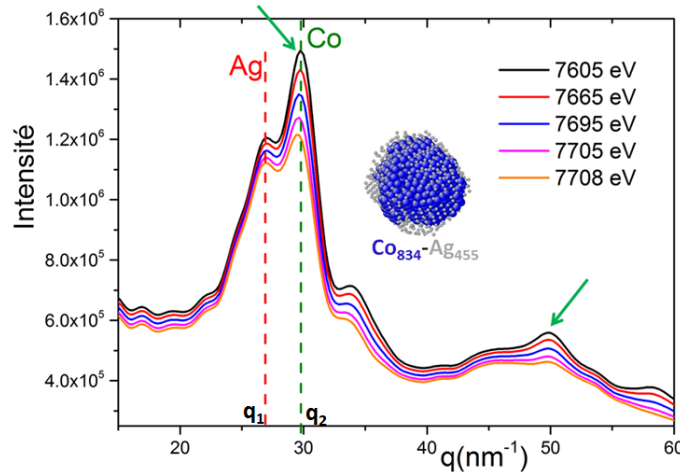


FIGURE 4.31 – (a) Simulation de l'intensité diffusée aux grands angles à cinq énergies sous le seuil K du Co (7709 eV) pour un modèle relaxé de nanoparticules cœur-coquille ($\text{Co}_{834}\text{-Ag}_{455}$) constituées d'un cœur de Co de géométrie TOh recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche (cf. 2.3).

La figure 4.32 présente les valeurs moyennes du module au carré du facteur de structure des atomes anomaux $|F_{A(\text{Co})}(q)|^2$, des contributions non-anomales $|F_T(q)|^2$, et du terme de phase $\cos(\Phi_T(q) - \Phi_A(q))$ qui sont extraites des mesures A-GIWAXS à l'aide de la procédure présentée dans la section 3.6.3.2 (page 177). $|F_{A(\text{Co})}(q)|^2$ présente un profil différent de celui de $|F_T(q)|^2$ qui confirme que l'Ag et le Co ne présentent pas un état de mélange homogène dans les nanoparti-

1. La comparaison avec la structure hcp n'est pas envisagée compte tenu de l'absence de pic de diffusion autour de la contribution principale qui est attendue à 32.86 nm^{-1} (cf. tableau 4.3).

cules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ de 3 nm. La décomposition à l'aide de courbes lorentziennes de $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$ entre 20nm^{-1} et 40nm^{-1} indique (Figure 4.32 (d)) :

1. Une contribution intense centrée sur la position q_B (31.2nm^{-1}) qui est proche de la position associée aux contributions des cœurs de Co ❶ de 1.7nm .
2. Une contribution de faible intensité centrée en q_A (27.0nm^{-1}) près de la contribution caractéristique des cœurs d'Ag ❹ initiaux.

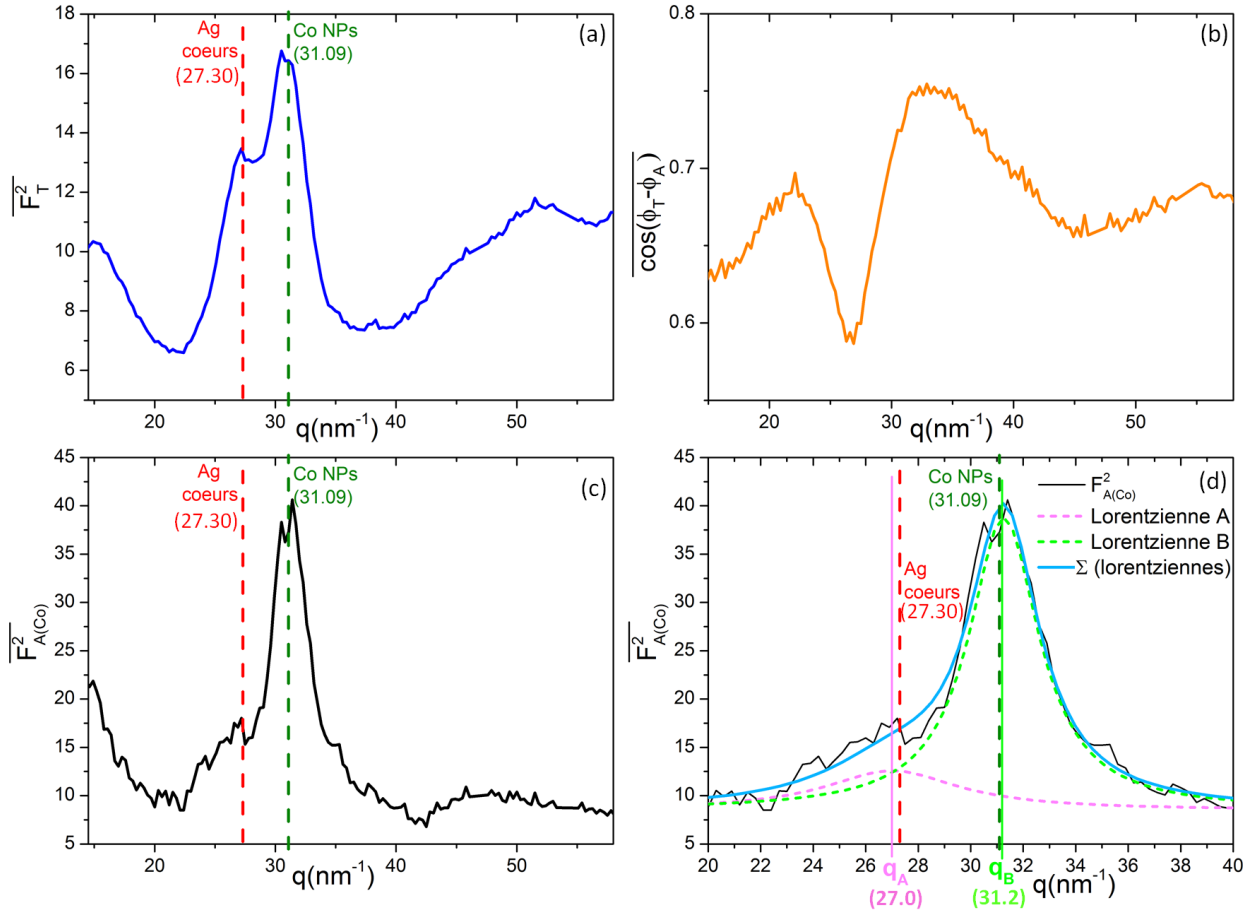


FIGURE 4.32 – Evolution en fonction de q des termes moyens (a) $|\overline{F_T(q)}|^2$, (b) $\overline{\cos(\Phi_T(q) - \Phi_A(q))}$, (c) $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$ extraits des mesures GIWAXS des nanoparticules ❹ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ sous le seuil K du Co. La figure (d) est un agrandissement de la figure (c) sur une gamme en q plus restreinte.

Le pic localisé en q_B indique la présence d'un nombre important de paires Co-Co non contraintes par l'Ag, et témoigne de l'existence de domaines de Co cohérents après le dépôt de Co sur les cœurs d'Ag. Le pic qui est peu intense en q_A peut résulter de la contribution d'une faible proportion de paires Co-Co contraintes par l'arrangement atomique de l'Ag aux interfaces Ag/Co. Néanmoins, cette contribution de faible intensité est à considérer avec précaution car le résultat de la procédure d'affinement n'est pas optimum. Bien que les spectres A-GIWAXS reconstruits à partir des termes moyens $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$, $|\overline{F_T(q)}|^2$ et $\overline{\cos(\Phi_T(q) - \Phi_A(q))}$ présentent un écart inférieur à 1% par rapport aux spectres expérimentaux, la normalisation des données A-GIWAXS n'est pas optimale puisque des contributions du signal du substrat ($\sim 15\text{nm}^{-1}$) persistent sur le spectre de $|\overline{F_{A(\text{Co})}(q)}|^2$ (Figure

4.32 (c)), alors que par définition le facteur de structure $F_{A(\text{Co})}$ contient uniquement les contributions anormales des paires Co-Co. Cependant, les mesures A-GIWAXS confortent l'hypothèse d'une configuration chimique ségrégée et l'existence de domaines monométalliques de Co.

4.2.3.3 Configuration chimique des nanoparticules Co/Ag (<3.5 nm) :

En résumé, l'ensemble des mesures de diffusion des rayons X effectuées sur les nanoparticules Co/Ag (<3.5 nm) démontre que le dépôt d'atomes de Co sur les cœurs d'Ag (<2 nm) permet l'élaboration de nanoparticules bimétalliques ségréguées. Deux étapes de croissance sont identifiées :

1. Au début de la croissance : l'apport des atomes de Co n'affecte pas notablement la structure initiale des cœurs d'Ag, et conduit à la formation d'un domaine monométallique de Co qui coexiste avec un domaine d'Ag. Jusqu'à 20% de Co, les atomes de Co sont accommodés au réseau de l'Ag. Deux types de comportements sont alors possibles (Figure 4.33) :
 - i. Le cobalt peut se déposer en périphérie des cœurs d'Ag et former un domaine de Co accolé à un domaine d'Ag selon une configuration chimique Janus.
 - ii. Le cobalt peut rentrer dans les cœurs d'Ag et former un domaine soit décentré en subsurface des cœurs d'Ag, soit centré au cœur des nanoparticules, de sorte que les domaines d'Ag conservent leur cohérence. Ce sont les configurations chimiques Janus-like ou cœur-coquille.
2. Pour une composition en Co supérieure à 60% : la quantité de Co atteint un seuil limite qui provoque la décohésion des cœurs d'Ag.
 1. Tant que la quantité d'Ag est suffisante pour recouvrir le domaine de cobalt, les nanoparticules présentent une configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag) avec une couche d'Ag homogène en surface du cœur de Co. Cette couche d'Ag ne suit pas l'arrangement atomique du Co.
 2. Dès lors que la quantité d'Ag est insuffisante pour recouvrir le domaine de Co, les atomes d'Ag forment une couche incomplète et des atomes de Co sont présents en surface.

Ces différentes possibilités seront discutées et confrontées aux travaux théoriques et expérimentaux de la littérature dans le bilan général sur la croissance des nanoparticules (cf. 4.2.4, page 229).

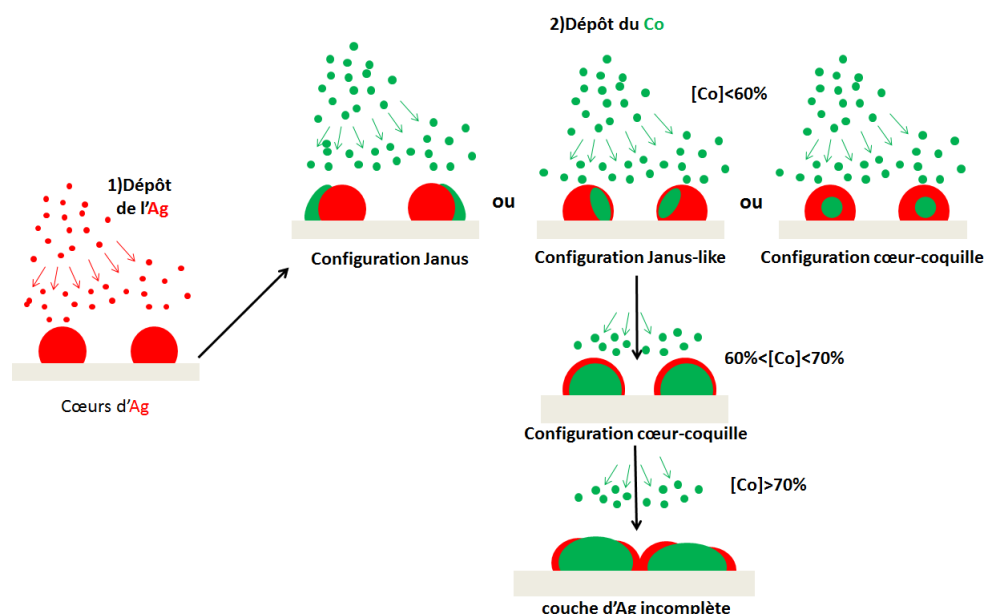


FIGURE 4.33 – Modèles de configurations chimiques possibles au cours du dépôt d'atomes de Co sur des cœurs d'Ag d'une taille inférieure à 2 nm

4.2.3.4 Rôle de la taille des cœurs d'Ag : ⑤ Co_{0.7}/Ag_{0.3}

L'échantillon ⑤ Co_{0.7}/Ag_{0.3} est élaboré par dépôts successifs de l'argent puis du cobalt comme l'échantillon précédent (③) mais à la fin de la croissance la quantité de matière totale de l'échantillon est de 7.2 ML, et la composition finale en Ag est de 33%.

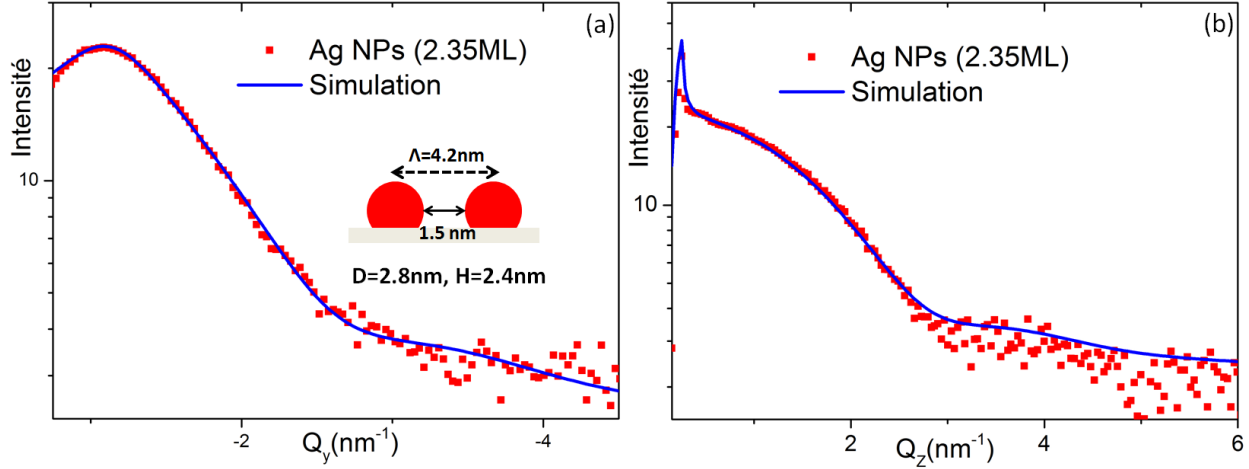


FIGURE 4.34 – Profils des mesures GISAXS dans la direction (a) parallèle Q_y et (b) perpendiculaire Q_z au plan du substrat à la fin de la croissance des cœurs d'Ag (en rouge) et des spectres simulés (en bleu).

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
⑤ Ag NPs	2.8	0.85	2.4	0.22	4.2	$5.7 \cdot 10^{12}$	2%
⑤ Co _{0.7} /Ag _{0.3}	4.0	0.85	3.4	0.30	5.0	$4.0 \cdot 10^{12}$	5%

Tableau 4.14 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d'aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

La quantité d'Ag déposée (2.4 ML) pour l'échantillon ⑤ est environ deux fois plus élevée que celle de l'échantillon ③ (1.1 ML), les cœurs d'Ag (⑤) sont plus gros : $D_{\text{⑤ Ag}} = (2.8 \pm 0.7) \text{ nm}$ et $D_{\text{③ Ag}} = (1.7 \pm 0.4) \text{ nm}$, avec un rapport d'aspect de 0.8 (Figure 4.34). La distance interparticule moyenne est de $(4.2 \pm 1.8) \text{ nm}$ et correspond à une densité de particules de $5.7 \cdot 10^{12} \text{ part.cm}^{-2}$ (erreur_{Q(RBS)} < 2%).

Le spectre GIWAXS de ces cœurs d'Ag ⑤ est présenté sur la figure 4.35 (a). La position du pic principal de diffusion en $q_1 = (27.30 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ révèle une contraction moyenne des distances entre les plans denses de l'ordre 2.5% par rapport à la distance interréculaire (111) de l'Ag massif de structure fcc. Cette contraction est attribuable à un arrangement atomique non-périodique de ces cœurs d'Ag dont la signature du profil GIWAXS est très proche de celui simulé à partir d'une distribution de taille gaussienne ($\pm 0.5 \text{ nm}$) de particules de géométrie icosaédrique pondérée sur plusieurs tailles et centrée autour de 2.5 nm (Figure 4.35). Les échantillons ⑤ et ③ présentent tous

les deux des cœurs d'Ag icosaédriques. Néanmoins, la contraction de la distance moyenne entre les plans denses des cœurs d'Ag ③ de 1.7 nm est plus forte (2.9%) que celle des cœurs d'Ag ⑤ de 2.8 nm (2.5%). Cette différence résulte d'un effet de taille qui influence l'état de confinement des atomes dans les particules [26].

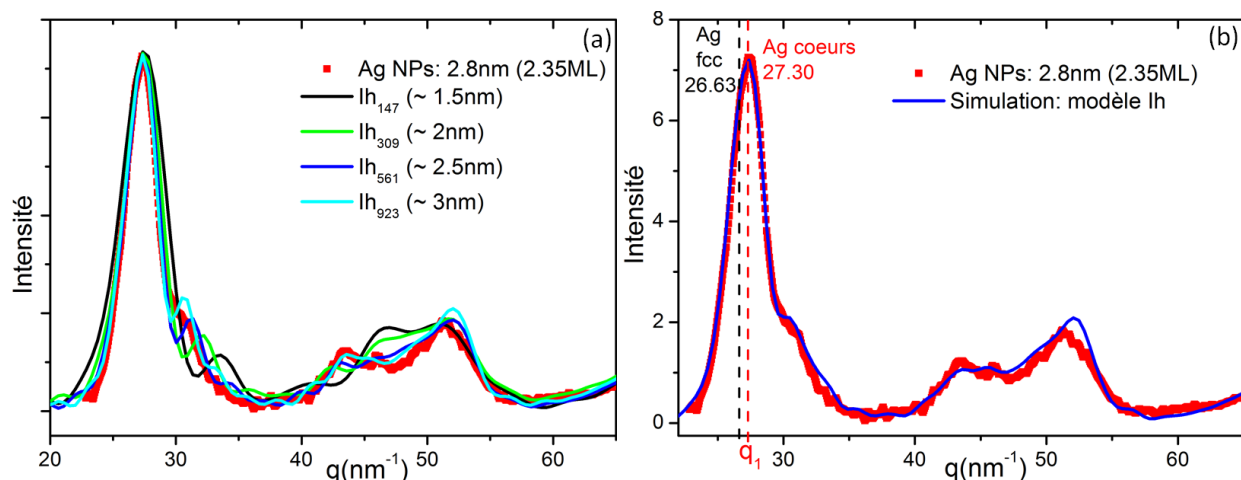


FIGURE 4.35 – (a) Simulations des spectres GIWAXS pour différentes tailles de nanoparticules de géométrie Ih superposées au spectre expérimental à la fin de la croissance des cœurs d'Ag de 2.8 nm (en rouge). (b) Spectre GIWAXS des cœurs d'Ag (en rouge) et simulation du spectre (en bleu) obtenue à partir d'une distribution gaussienne de nanoparticules d'Ag de géométries Ih pour des tailles de 2 à 3 nm qui sont présentées sur la figure (a).

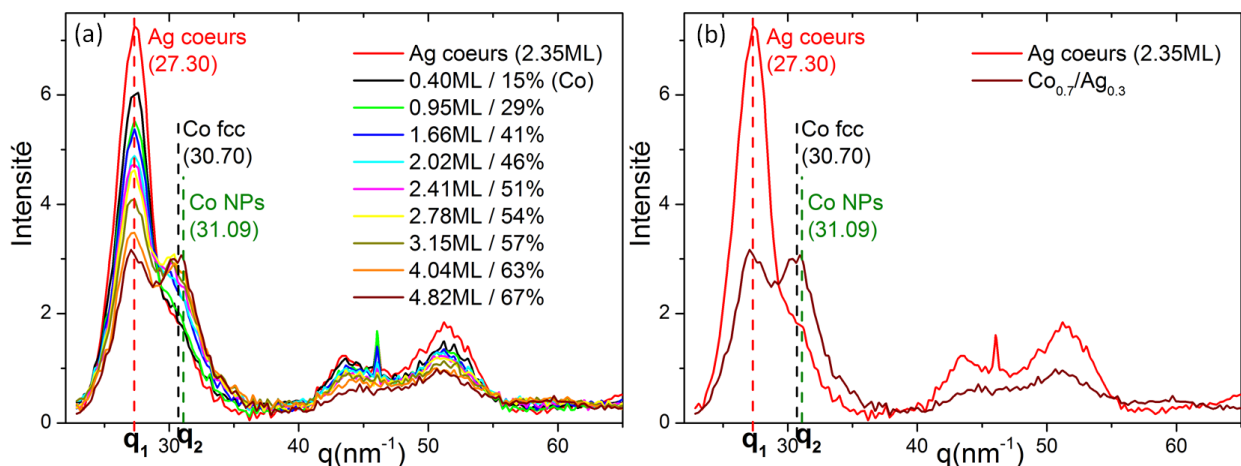


FIGURE 4.36 – (a) Évolution des mesures GIWAXS au cours du dépôt de Co sur les cœurs d'Ag de 2.8 nm jusqu'à une quantité de Co de 4.8 ML (Co_{0.7}/Ag_{0.3}). (b) Spectres GIWAXS des cœurs d'Ag et des nanoparticules Co_{0.7}/Ag_{0.3} à la fin du dépôt de Co.

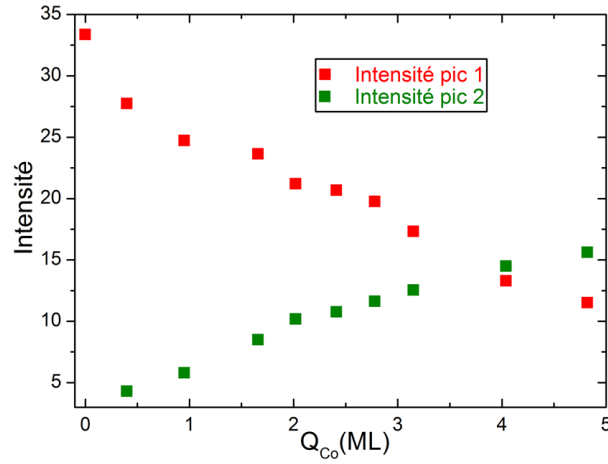


FIGURE 4.37 – Évolution de l'intensité intégrée des pics localisés en q_1 et q_2 obtenue à partir de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes des spectres expérimentaux.

L'évolution des spectres GIWAXS des nanoparticules Co/Ag ⑤ indique que le dépôt de Co sur les cœurs d'Ag entraîne une diminution du nombre de paires Ag-Ag et donc une perte de cohérence des cœurs d'Ag (Figures 4.36 et 4.37). De plus, un faible pourcentage de Co déposé a un impact important sur la cohérence des cœurs d'Ag ⑤ de 2.8 nm (15% Co \simeq 100 atomes par particule), alors que dans le cas des cœurs d'Ag ③ de 1.7 nm, la décroissance du signal de diffusion de l'Ag ne se produit pas immédiatement. Comme pour l'échantillon ③, une nouvelle contribution apparaît en q_2 et l'intensité intégrée de ce pic augmente avec la quantité de Co déposée, ce qui conforte l'hypothèse de l'existence d'un domaine cohérent de Co.

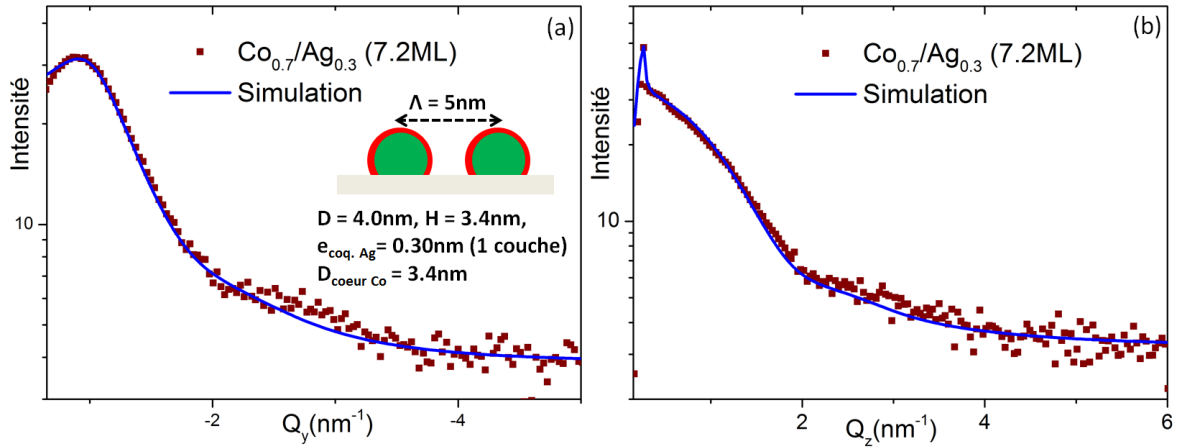


FIGURE 4.38 – Profils GISAXS dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat des nanoparticules bimétalliques $Co_{0.7}/Ag_{0.3}$ (7.2 ML) à la fin du dépôt du cobalt (en marron), ainsi que les profils simulés dans l'hypothèse d'un modèle de nanoparticules cœur-coquille (Co-Ag) (en bleu).

Les simulations des mesures GISAXS à la fin du dépôt des nanoparticules $Co_{0.7}/Ag_{0.3}$ (7.2 ML) indique qu'un modèle de nanoparticules d'une taille moyenne de (4.0 ± 1.4) nm et de configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag), avec un cœur de Co de 3.4 nm et une coquille d'Ag d'une monocouche ($e_{coq. Ag} = 0.3$ nm), présente un accord satisfaisant avec les données expérimentales (Figure

4.38 et tableau 4.14). La proportion d'Ag est suffisante pour former une couche complète en surface d'un cœur de Co d'une taille supérieure à 3 nm, puisque la composition minimum en Ag requise dans l'hypothèse d'une particule sphérique (resp. tronquée de rapport d'aspect de 0.8) est de l'ordre de 28% (resp. 25%).

Le spectre GIWAXS de l'échantillon ⑤ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (7.2 ML) est comparé à celui de l'échantillon ③ (Figure 4.39) à l'étape de dépôt pour laquelle les compositions des deux échantillons sont de l'ordre de 70% en Co (③ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (3.6 ML)). Le profil des pics caractéristiques des paires Ag-Ag en q_1 et des paires Co-Co en q_2 sont très proches pour les deux échantillons. La cohérence des paires Ag-Ag de l'échantillon ⑤ est similaire à celle de l'échantillon ③. En revanche, le signal de diffusion de l'échantillon ⑤ présente une contribution plus intense autour de 51 nm^{-1} et 60 nm^{-1} près des positions caractéristiques des réflexions de Bragg (220) et (311) du Co fcc massif (flèches vertes). Ces contributions indiquent que le cœur de Co de l'échantillon ⑤ présente un ordre à grande distance, ce qui n'était pas le cas de l'échantillon ③. Cette différence peut s'expliquer en partie par la différence de la taille des domaines de cobalt. D'après les simulations des mesures GISAXS, les nanoparticules ⑤ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ sont constituées d'un cœur de Co d'un diamètre moyen de 3.4 nm, tandis que celui des nanoparticules ③ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ est plus petit (2.1 nm). De plus, la largeur à mi-hauteur du pic 2 de l'échantillon ⑤ est plus faible : FWHM_2 (⑤) = $(3.81 \pm 0.05) \text{ nm}$ et FWHM_2 (③) = $(4.10 \pm 0.05) \text{ nm}$, et la position finale du pic 2 de l'échantillon ⑤ est plus faible et équivalente à celle du Co fcc massif : q_2 (⑤) = $(30.70 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ et q_2 (③) = $(31.02 \pm 0.02) \text{ nm}^{-1}$.

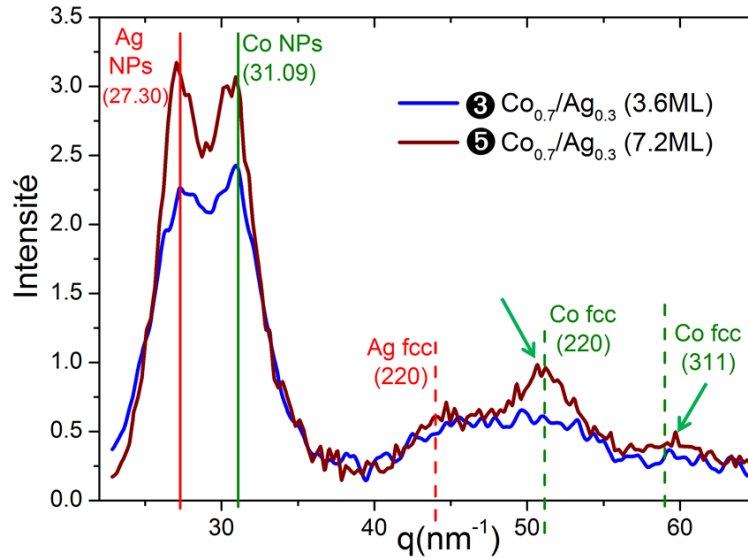


FIGURE 4.39 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules ③ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (3.6ML) et ⑤ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (7.2ML) pour des compositions similaires mais des quantités de matière différentes.

Le dépôt de cobalt sur des cœurs d'Ag icosaoédriques de 2.8 nm induit une décohérence des cœurs initiaux et la formation d'un domaine cohérent de Co. A la fin de la croissance, les nanoparticules ⑤ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (7.2 ML) présentent une ségrégation de surface de l'Ag selon une configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag). Si pour des compositions proches ($\sim 30\%$ d'Ag) les échantillons ③ et ⑤ présentent une configuration chimique similaire avec un cœur de Co recouvert d'une coquille d'Ag d'une monocouche en moyenne, la structure du cœur de 3.4 nm (⑤) est plus ordonnée.

4.2.3.5 Rôle du mode de croissance : ⑥ $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ vs ③ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$

Un échantillon similaire à l'échantillon ③ en terme de composition mais obtenu par dépôts simultanés de l'Ag et du Co a aussi été étudié : $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ (⑥).

A la fin de la croissance, la meilleure simulation des mesures GISAXS est obtenue pour un modèle de particules ségrégées de type cœur-coquille (Co-Ag) (Figure 4.40). Le diamètre moyen des cœurs de Co est de 2.2 nm. L'épaisseur moyenne de la coquille est inférieure à une monocouche ($e_{\text{coq. Ag}} = 0.18$ nm). La quantité d'Ag est insuffisante pour former une coquille complète homogène étant donné la composition moyenne des particules et la taille des cœurs de Co. Les paramètres morphologiques de cet échantillon ⑥ et de l'échantillon ③ sont donnés dans le tableau 4.15.

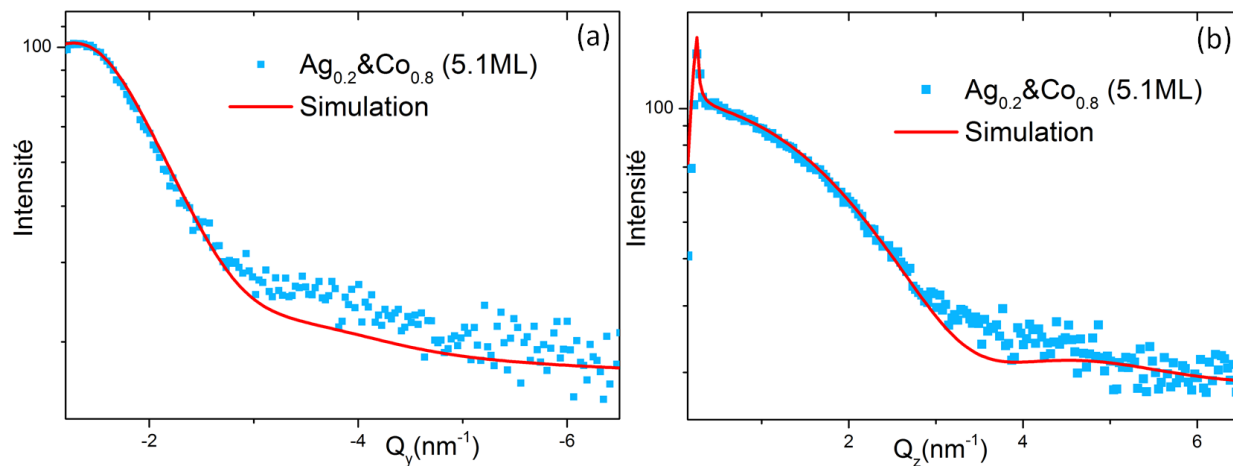


FIGURE 4.40 – Profils GISAXS dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat des nanoparticules bimétalliques $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ (5.1 ML)

échantillon	Q_{Co}	Q_{Ag}	[Ag]	D	σ_D/D	H/D	d_{part}
③ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$	4.0 ML	1.1ML	21%	3.0 nm	0.23	0.64	$7.7 \cdot 10^{12} \text{ part.cm}^{-2}$
⑥ $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$	4.0 ML	1.1ML	21%	2.6 nm	0.20	0.70	$1.2 \cdot 10^{13} \text{ part.cm}^{-2}$

Tableau 4.15 – Caractéristiques des nanoparticules des échantillons élaborés par dépôts successifs $\text{Ag}_{0.2}/\text{Co}_{0.8}$ et par dépôts simultanés $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ aux étapes de croissance présentant des mêmes quantités de Co (Q_{Co}) et d'Ag (Q_{Ag}). D est le diamètre moyen de la distribution de nanoparticules, σ_D/D est l'écart type relatif du diamètre moyen, H/D est le rapport d'aspect et d_{part} représente la densité de nanoparticules.

La figure 4.41 présente la comparaison des spectres GIWAXS de l'échantillon $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ (⑥) à la fin de la croissance, et de l'échantillon $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (③) à une étape de croissance qui correspond à des quantités équivalentes de matière pour une composition en Ag de l'ordre de 20% (Tableau 4.15). Pour cette composition en Ag de 20%, les mesures GIWAXS des deux échantillons sont similaires. Bien que les modes de croissance soient différents, la configuration chimique des nanoparticules ⑥ $\text{Ag}_{0.2}\&\text{Co}_{0.8}$ en fin de croissance est équivalente à celle de l'échantillon ③, c'est-à-dire un cœur de Co partiellement recouvert d'une couche d'Ag.

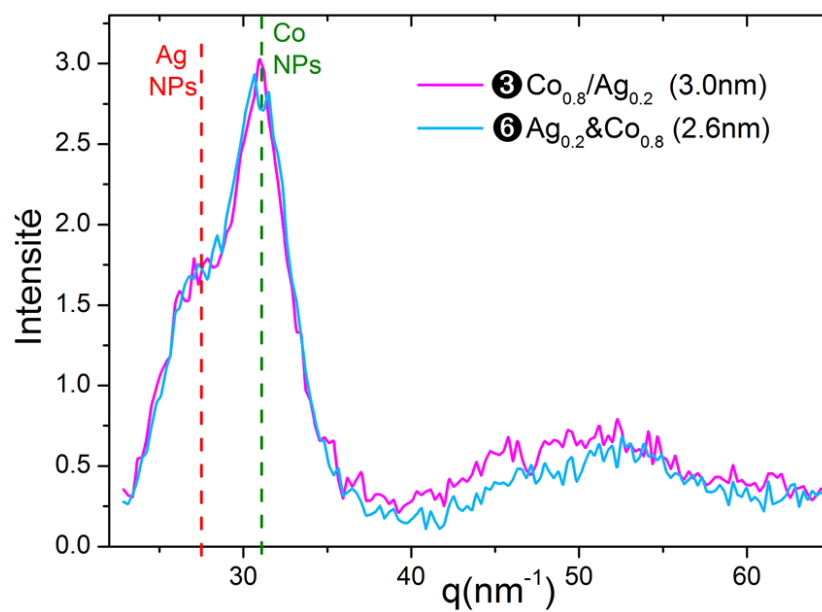


FIGURE 4.41 – Spectres GIWAXS à RT des NPs Ag_{0.2}&Co_{0.8} et Co_{0.8}/Ag_{0.2} pour une quantité de matière totale de 5.1 ML et une composition en Ag de 20%.

4.2.4 Bilan : Croissance et configuration chimique des nanoparticules AgCo

★ Cas du mode de croissance Co/Ag :

Les résultats obtenus sur les échantillons ③ et ④ indiquent qu'au début du dépôt des atomes de Co ($[Co] \leq 20\%$) sur les cœurs d'Ag (≤ 2 nm), le Co s'accommode au réseau de l'Ag. Deux hypothèses non discernables expérimentalement peuvent être émises : soit le Co se place en surface des cœurs, soit il se place à l'intérieur sous forme d'un ou plusieurs domaines. Si les atomes de Co s'accommodent dans un premier temps en surface des cœurs d'Ag, il a été montré qu'ils sont ensuite incorporés dans le volume des nanoparticules sous la forme d'un domaine, et que ceci s'accompagne de la perte de cohérence du domaine d'Ag. Dans la littérature, la migration des atomes de Co en subsurface de nanoparticules d'Ag icosédriques d'environ 2 nm a été observée par I. Parsina et al. [136] dans le cadre de simulations en croissance lors du dépôt de Co sur des cœurs d'Ag à 450K. Ces calculs proposent la formation d'un ou plusieurs domaines de Co en subsurface pour une composition en Co inférieure à 15%, puis la formation d'un unique domaine de Co sous forme de particules Janus-like jusqu'à une composition en Co de 40%, avant une transition vers une configuration cœur-coquille (Co-Ag). Récemment, les calculs à l'équilibre à 0K par dynamique moléculaire de D. Bochicchio et al. [72] ont suggéré que dans le cas de cœurs d'Ag icosédriques, le Co forme un domaine au centre de la particule pour des compositions inférieures à 10%, puis un domaine décentré pour des compositions de 10% à 20% de Co, alors que dans le cas de particules Dh ou TOh le domaine est décentré dès le départ. Ce comportement résulte principalement d'une pression locale (positive) qui comprime les atomes situés au centre d'une nanoparticule d'Ag icosédrique. En conséquence, le remplacement par des atomes plus petits de Co réduit cette pression pour la géométrie Ih, alors que ce sont plutôt les sites de subsurface qui sont les plus favorables pour les mêmes raisons dans les cas des structures Dh et TOh. Pour les échantillons étudiés, la population de cœurs d'Ag présente une dispersion en taille et des structures Ih ou fcc avec des fautes d'empilement. Il est alors possible que pour les cœurs d'Ag Ih, le dépôt de Co induise la formation d'un domaine au centre des particules puis décentré, alors que pour les particules fcc (fautées) le domaine de Co peut être directement formé en subsurface dès de très faibles compositions en Co [72], [136].

Pour des compositions en Co entre 60% et 70%, les nanoparticules Co/Ag étudiées évoluent vers une configuration cœur-coquille. Le domaine de Co décentré grossit, le Co se substitue aux sites occupés par l'Ag dans le volume de la particule, alors que l'Ag ségrège à la surface sous forme d'une couche en périphérie du cœur de Co. Lorsque la composition en Co est importante ($> 70\%$), la couche d'Ag de couverture devient incomplète. Néanmoins, des liaisons restent accommodées au réseau de l'Ag, ce sont probablement celles aux interfaces Ag|Co.

Un décalage de la composition de transition entre la configuration Janus-like et cœur-coquille (Co-Ag) est constaté entre les simulations ($[Co] > 40\%$) et l'expérience ($[Co] > 60\%$). Ce décalage peut en partie provenir du fait que les simulations sont effectuées sur des agrégats libres alors que les nanoparticules étudiées sont supportées et tronquées. De plus, la température des simulations en croissance [136] (450K à 650K) est supérieure à la température de croissance des échantillons qui s'effectue à température ambiante (~ 300 K) et pour lesquels la mobilité atomique est donc plus faible.

Enfin, si lors de la première étape du dépôt les atomes de Co restent à la surface des cœurs d'Ag, compte tenu de nos observations, nous pouvons dire que le temps de résidence du Co en surface avant son incorporation au sein de la particule d'argent est inférieur à 15 minutes (dans le cas d'un flux d'atomes de $1.1 \cdot 10^{15} \text{at. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Rôle de la taille des cœurs d'Ag :

Le dépôt d'atomes de Co sur des cœurs d'Ag icosédriques d'une taille supérieure (de l'ordre de 3 nm, échantillon ⑤) conduit aussi à une configuration cœur-coquille (Co-Ag) mais avec des domaines de Co de structure plus ordonnée que lors du dépôt sur des cœurs d'Ag de 2 nm. Les atomes de Co déposés sur les cœurs de 3 nm sont donc incorporés dans les nanoparticules et ne restent pas en surface des cœurs. Ces observations sont en accord avec les calculs de D. Bochicchio et al. [72] effectués sur des particules icosédriques de grandes tailles (~ 3 nm à 3.5 nm) et qui indiquent que la formation d'un domaine de Co tout d'abord centré, puis décentré, et entouré d'Ag est énergétiquement favorable.

Cependant, au cours des travaux de thèse de Z. Kataya [26], un dépôt de Co a été effectué in-situ sur des cœurs d'Ag décaédriques de 5 nm. Le dépôt de Co n'a pas entraîné de modifications du domaine d'Ag, l'Ag n'a subi ni de contractions, ni de relaxations. La configuration chimique finale des nanoparticules Co/Ag de 6 nm et d'une composition moyenne en Co de 45% était de type cœur-coquille (Ag-Co). Les atomes de Co sont donc restés en surface des cœurs d'Ag. D'autres travaux expérimentaux ont été réalisés sur des nanoparticules AgCo (12 nm à 15 nm) élaborées en solution colloïdales par la technique Schlenk, avec la formation au préalable des cœurs d'Ag de grande taille (~ 8 à 10 nm) avant la nucléation des atomes de Co ([153], [155], [156]). Sur une large gamme de compositions ($0.3 \leq [\text{Co}] \leq 0.8$), le Co est situé en périphérie d'un domaine d'Ag de structure fcc.

A ce jour, aucune étude théorique sur des agrégats d'AgCo de grande taille (≥ 5 nm) n'existe à notre connaissance. Plusieurs questions se posent alors à propos des rôles de la taille, de la structure des cœurs d'Ag et de la composition sur le processus de migration ou non du cobalt, ainsi que sur le coût énergétique associé aux échanges atomiques nécessaires à la migration des atomes de Co par rapport au coût lié à la formation d'une couche de Co en surface.

★ Mécanismes de croissance des nanoparticules pour des dépôts simultanés Ag&Co :

Dans le cas d'une composition diluée en Ag ($\leq 20\%$) (échantillon ⑥), les apports simultanés de l'Ag et du Co conduisent à une ségrégation de surface de l'Ag en périphérie d'un cœur de Co, et suggèrent une préférence des atomes d'Ag pour les sites de surface des nanoparticules. Néanmoins, cette couche superficielle d'Ag reste incomplète. Dans la littérature, les simulations Monte Carlo Metropolis à 100K de T. Van Hoof et al. [142] sur des nanoparticules AgCo de 2 nm indiquent aussi une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme d'une coquille incomplète lorsque la composition en Ag est faible. Pour des agrégats de géométrie TOh, les atomes d'Ag occupent préférentiellement les sites de surface de plus faible coordinence tels que les sommets, puis les arêtes, puis les facettes (100), et enfin les facettes (111) [199]. Dans le cas d'agrégats de géométrie icosédrique, l'étude théorique de V. Moreno et al. [270] sur des nanoparticules AgCu de 2 nm et 4 nm indique que, dans le cas d'une composition diluée en Ag, ce dernier occupe préférentiellement les sommets puis les arêtes des agrégats, au détriment des facettes (111) qui sont plus coûteuses énergétiquement. Dans notre cas, la couche étant incomplète, les sites occupés doivent d'abord être les sites préférentiels tels que les sommets ou les arêtes. Au fur et à mesure que la taille des nanoparticules Ag&Co augmente au cours de la croissance, la proportion de sites de surface diminue par rapport au nombre de sites de volume, si bien que l'Ag va ensuite recouvrir les facettes (100) (le cas échéant) puis les facettes (111).

Lorsque la composition en Ag augmente (échantillon ②), l'Ag occupe d'abord l'ensemble des sites préférentiels en surface et forme des liaisons avec les atomes de Co qui sont au cœur. Dès

lors que les sites de surface les plus favorables sont remplis, l'Ag peut soit occuper des sites de surface non préférentiels et former des liaisons Ag-Co, soit nucléer sur des sites d'Ag et favoriser les liaisons homoatomiques Ag-Ag. D'après l'étude sur les nanoparticules $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$, on constate que l'argent forme des domaines juxtaposés au cœur de Co ce qui semble indiquer que les sites préférentiels pour les atomes d'Ag sont alors les sites d'Ag. Il faut noter que nous sommes dans le cas d'un dépôt simultané des deux métaux, les atomes de Co arrivant simultanément avec les atomes d'Ag. Les deux métaux favorisent alors la formation de liaisons homoatomiques, ce qui conduit à une démixtion des métaux avec un domaine d'Ag (ou plus) juxtaposé(s) à un domaine de Co (ou plus). Ce comportement n'est pas prédit par les études théoriques, et peut provenir du fait que les calculs ne considèrent pas les apports simultanés des deux métaux qui instaurent une compétition entre les sites préférentiels de l'Ag et du Co.

Expérimentalement, des nanoparticules AgCo élaborées par la méthode LECBD (cf. chapitre 2), de taille (2 à 3 nm) et de composition comparable (43% d'Ag) à celle de notre étude, présentent une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme d'une coquille incomplète autour d'un domaine de Co comme le prévoient les simulations [145], [148], [69]. Néanmoins, il faut préciser que pour cette méthode de dépôt la vitesse de formation des particules est beaucoup plus rapide que dans notre cas (\sim quelques nanosecondes) ce qui peut engendrer des blocages cinétiques et figer les nanoparticules dans un état métastable.

L'étude sur les nanoparticules Ag&Co démontre le rôle de la composition des agrégats sur les processus d'échanges atomiques dans les nanoparticules qui permettent la démixtion des métaux, et sur le compromis énergétique associé à la maximisation des liaisons homoatomiques d'Ag et de Co et à la présence du Co en surface des particules malgré son énergie de surface élevée.

★ Cas du mode de croissance Ag/Co :

Dans le cas du dépôt d'Ag sur un cœur de Co (échantillon ❶), il a été montré que le domaine de Co était conservé et qu'il y avait formation d'un domaine d'Ag (ou plus) juxtaposé(s) au domaine de Co. Dans la littérature, ce comportement n'a pas été observé pour des nanoparticules AgCo dans la gamme de taille de notre étude. Les calculs à 500K par dynamique moléculaire de nanoparticules AgNi ou AgCu conçues par dépôt atome par atome d'Ag sur des cœurs de Ni [73] ou de Cu [74] de 2 nm jusqu'à l'équicomposition, prévoient une ségrégation de surface de l'argent sous la forme d'une couche.

Néanmoins, les travaux expérimentaux de C. Langlois et al. [78] sur des nanoparticules $\text{Ag}_{0.33}\text{Cu}_{0.67}$ de 15 nm supportées, et élaborées par dépôts successifs du Cu puis de l'Ag par pulvérisation laser, ne présentent pas uniquement une configuration de type cœur-coquille (Cu-Ag). Des nanoparticules multi-domaines, constituées de domaines de Cu reliés par des ponts d'Ag sont observées (chapitre 1, Figure 1.18 (b)). Bien que ces particules soient plus grosses que les nanoparticules AgCo étudiées dans ce travail, et que la croissance soit effectuée sur un substrat porté à 270 ° C, ces travaux démontrent que d'autres configurations de ségrégation sont possibles.

La formation de domaines d'Ag peut alors résulter de plusieurs processus :

1. Comme dans le cas des croissances par dépôts simultanés des métaux, le dépôt d'Ag sur les cœurs de Co peut d'abord conduire à une occupation des sites de surface préférentiels, puis à la nucléation sur des sites d'Ag pour limiter les liaisons hétéroatomiques Ag-Co.

2. Le rôle du support doit aussi être considéré. Le substrat peut d'abord favoriser la nucléation de l'Ag au point "triple" vide|substrat|Co, puis favoriser la croissance des domaines d'Ag au niveau des sites d'Ag plutôt que la formation de paires hétéroatomiques Ag-Co.

Les effets conjugués de ces différents processus ne permettent pas d'exclure le fait que des atomes d'Ag puissent aussi être présents au niveau de certains sites de surface préférentiels du domaine de Co.

Enfin, dans le cas du mode de croissance Ag/Co, contrairement au mode de dépôts simultanés Ag&Co, une légère dilatation de certaines distances Co-Co est observée, mais cette dilatation est faible et ne correspond pas au paramètre de l'Ag, ce qui prouve la forte stabilité du domaine initial de Co.

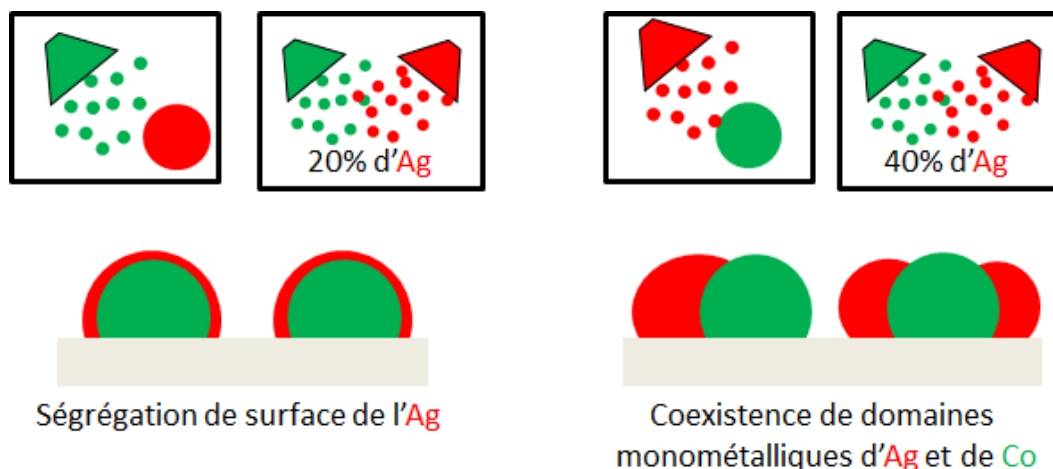


FIGURE 4.42 – Représentation schématique et synthétique des configurations chimiques les plus probables pour les nanoparticules AgCo dans le cas des modes de dépôts, des compositions et des tailles étudiés.

4.3 Recuits thermiques des nanoparticules AgCo

Au cours de la croissance à température ambiante des nanoparticules d'AgCo, la cinétique de croissance et la mobilité atomique limitée peuvent figer la structure des nanoparticules dans un état thermodynamiquement instable. Afin d'évaluer l'existence d'éventuels états métastables qui résulteraient de blocages d'ordre cinétique ou environnemental au cours de l'élaboration des agrégats, il est nécessaire d'étudier la stabilité de la structure et de la configuration chimique des nanoparticules d'AgCo en effectuant des recuits thermiques des échantillons. En effet, si les nanoparticules sont figées dans une configuration métastable, une des possibilités pour sortir le système d'un tel état est de fournir de l'énergie aux atomes jusqu'à ce qu'ils puissent acquérir une mobilité suffisamment élevée pour vaincre la barrière énergétique associée à l'état métastable, et permettre des échanges atomiques dans les particules.

Dans le cadre des échantillons étudiés, les recuits thermiques pourraient modifier le rôle des effets de surface, et par conséquent accentuer le processus de démixtion des métaux ou uniquement favoriser une ségrégation de surface de l'Ag sous forme d'une couche superficielle homogène autour d'un domaine monométallique de Co.

Néanmoins, il est essentiel de souligner que les recuits des échantillons provoquent une augmentation de la taille moyenne des particules par les processus de coalescence dynamique et de mûrissement d'Ostwald, si bien que les éventuelles évolutions observées ne résultent pas seulement de l'effet de la température, mais également d'un effet de taille.

Les recuits in-situ des nanoparticules sont réalisés par paliers progressifs de 100 ° C ou 200 ° C jusqu'à une température de 300 ° C ou 400 ° C selon les échantillons. Les montées en température entre deux paliers successifs durent environ une heure, puis les échantillons sont maintenus pendant au moins une heure et demie à chaque palier de température pour effectuer les mesures GISAXS et GIWAXS.

Avant-propos :

La figure 4.43 présente les mesures de diffusion aux grands angles au cours du recuit de nanoparticules monométalliques de Co et d'Ag élaborées par la même méthode que les nanoparticules d'AgCo étudiées, et à des vitesses de dépôt similaires. Bien que l'étude du recuit des agrégats monométalliques ne soit pas détaillée dans ce travail, ces spectres permettent de mettre en évidence les grandes tendances des évolutions structurales des nanoparticules monométalliques en température, avant de s'intéresser au système bimétallique. Durant le recuit des agrégats de Co présentant initialement un désordre important et une taille de 1.3 nm, les réorganisations structurales conduisent à une mise en ordre progressive vers un arrangement atomique organisé sur une structure fcc avec plus ou moins de défauts structuraux. Le recuit de nanoparticules d'Ag de 2.5 nm de structure majoritairement icosaédrique à température ambiante, entraîne des réorganisations atomiques qui améliorent l'ordre structural à grande distance. Une transition structurale vers la géométrie décaédrique a lieu et est accompagnée d'une augmentation notable de la taille des particules jusqu'à 5 nm [26].

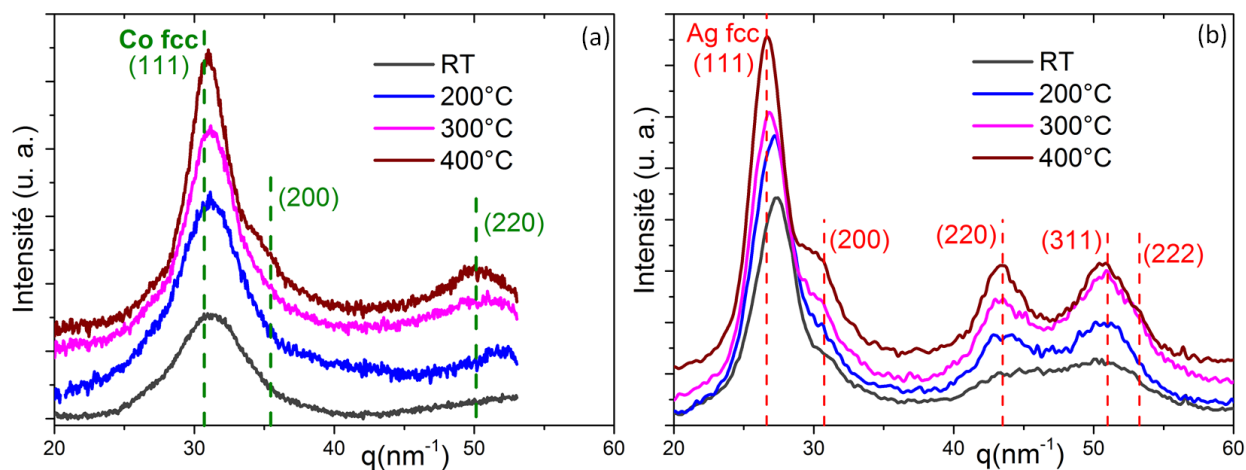


FIGURE 4.43 – (a) Spectres GIWAXS au cours du recuit de nanoparticules de Co d'une taille de 1.3 nm à RT, 1.7 nm à 200 ° C, 2.0 nm à 300 ° C, et 2.3 nm à 400 ° C. (b) Spectres GIWAXS au cours du recuit de nanoparticules d'Ag d'une taille de 2.5 nm à RT, 3.3 nm à 200 ° C, 4.0 nm à 300 ° C, et 5.5 nm à 400 ° C [26].

4.3.1 Recuit des nanoparticules Co/Ag

4.3.1.1 Cas de l'échantillon ⑤ Co_{0.7}/Ag_{0.3}

L'échantillon Co_{0.7}/Ag_{0.3} (7.2ML) est soumis à un recuit jusqu'à une température finale de 300 ° C. L'évolution structurale et morphologique des nanoparticules est étudiée à 100 ° C, 200 ° C, et 300 ° C. A la fin de leur croissance à température ambiante, les nanoparticules Co_{0.7}/Ag_{0.3} élaborées par dépôts successifs de l'Ag puis du Co possèdent une taille moyenne de 4 nm et une configuration chimique qui présente une ségrégation superficielle de l'Ag sous forme de nanoparticules cœur-coquille (Co-Ag) (cf. 4.2.3.4).

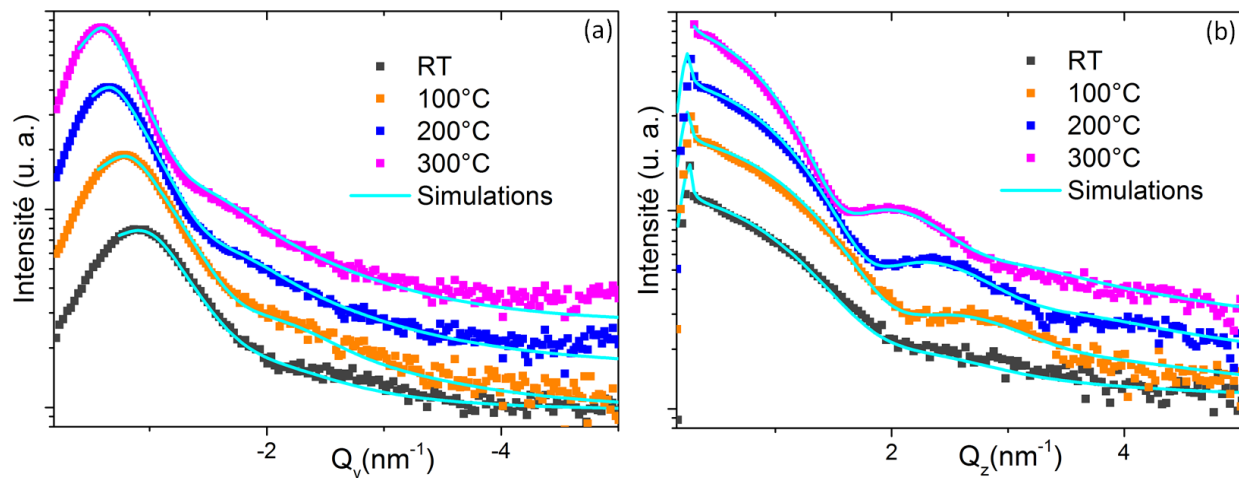


FIGURE 4.44 – Profils des mesures GISAXS et les simulations associées dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat lors du recuit des nanoparticules Co_{0.7}/Ag_{0.3} jusqu'à 300 ° C.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	D _{Co} (nm)	e _{Ag} (nm)	Λ (nm)	d _{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
RT	4.0	0.85	3.4	0.3	3.4	0.30	5.0	4.0 10 ¹²	5%
100 ° C	4.6	0.75	3.5	0.2	3.8	0.40	6.0	2.8 10 ¹²	10%
200 ° C	5.5	0.70	3.9	0.2	4.5	0.55 (dH=0)	7.0	2.0 10 ¹²	10%
300 ° C	6.4	0.70	4.5	0.2	5.2	0.60 (dH=0)	8.5	1.4 10 ¹²	12%

Tableau 4.16 – Évolutions au cours du recuit du diamètre (D), du rapport d'aspect (H/D), de la distance interparticule (Λ), de la hauteur (H), de l'écart type relatif sur le diamètre (σ_D/D), du diamètre du domaine de Co (D_{Co}), de l'épaisseur de la couche d'argent (e_{Ag}), et de la distance interparticule (Λ) obtenues à partir des simulations des mesures GISAXS pour un modèle cœur-coquille (Co-Ag), ou un modèle avec une ségrégation des métaux dans la direction parallèle au substrat où l'Ag ne recouvre pas le domaine de cobalt si dH=0. Ce modèle est explicité dans la méthodologie d'analyse (cf. 3.5.4.4.3, page 151). d_{part} (=1/ Λ^2) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle recalculée à partir des paramètres de la simulation.

Les profils des mesures GISAXS à chaque palier de température sont présentés sur la figure 4.44, et les évolutions des paramètres morphologiques déterminés à partir des simulations sont récapitulées dans le tableau 4.16. L'augmentation de la température de recuit, entraîne une augmentation progressive de la taille des nanoparticules et de la distance interparticule. A 300°C , les nanoparticules présentent un diamètre moyen de $(6.4 \pm 1.5)\text{ nm}$, et la densité de particules est presque quatre fois plus faible qu'avant le recuit ($d_{\text{part}}(\text{RT}) = 4.0 \cdot 10^{12} \text{ part.cm}^{-2}$, $d_{\text{part}}(300^\circ\text{C}) = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ part.cm}^{-2}$). Ces variations résultent des processus de coalescence dynamique des particules [63] et du mûrissement d'Ostwald [59] lors du recuit. De plus, le recuit entraîne une diminution de la dispersion en taille des objets ($\sigma_D/D = 0.30$ à RT et $\sigma_D/D = 0.20$ à 300°C) et une diminution du rapport d'aspect ($H/D = 0.85$ à RT, $H/D = 0.70$ à 300°C). La chute du rapport d'aspect peut être représentative d'une évolution de la configuration chimique des particules.

A RT et à 100°C , les simulations sont effectuées à partir d'un modèle cœur-coquille (Co-Ag) où l'Ag recouvre le cœur de Co sous la forme d'une couche d'épaisseur uniforme. A partir de 200°C , le modèle cœur-coquille où l'Ag recouvre entièrement le cobalt ne permet pas d'obtenir de simulations correctes des mesures expérimentales. Les meilleures simulations sont obtenues pour un modèle où l'épaisseur de la coquille d'Ag dans la direction perpendiculaire au substrat (dH) est nulle. Ce modèle est présenté dans le chapitre consacré à la méthodologie d'analyse des mesures GISAXS (3.5.4.4.3, page 151). Il correspond à une configuration dans laquelle l'Ag est ségrégué dans la direction parallèle au substrat en périphérie du cœur de Co, sans recouvrir le cœur de Co.

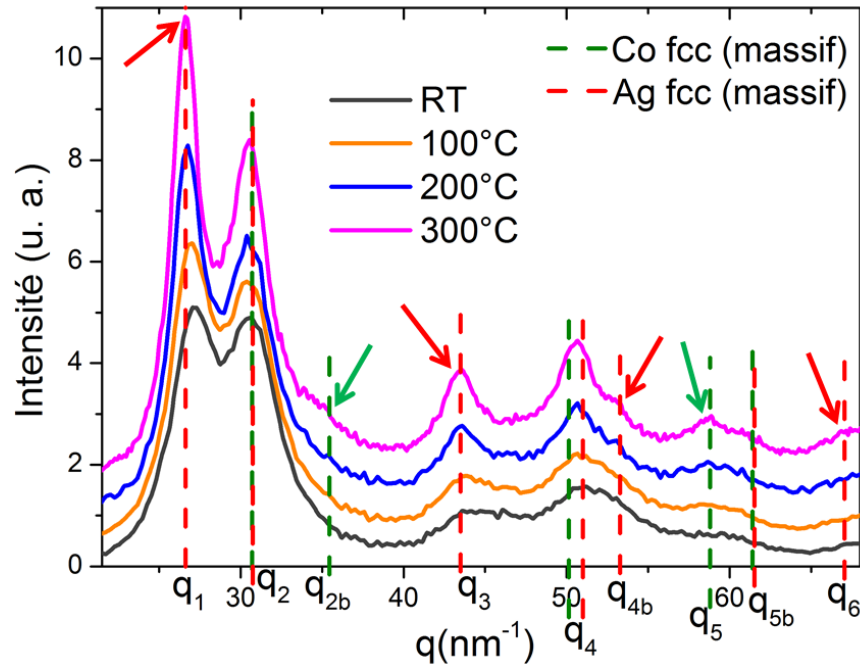


FIGURE 4.45 – Spectres GISAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ lors du recuit jusqu'à 300°C . Les lignes verticales discontinues indiquent les positions des réflexions de Bragg caractéristiques de l'Ag fcc (en rouge) et du Co fcc (en vert). Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co).

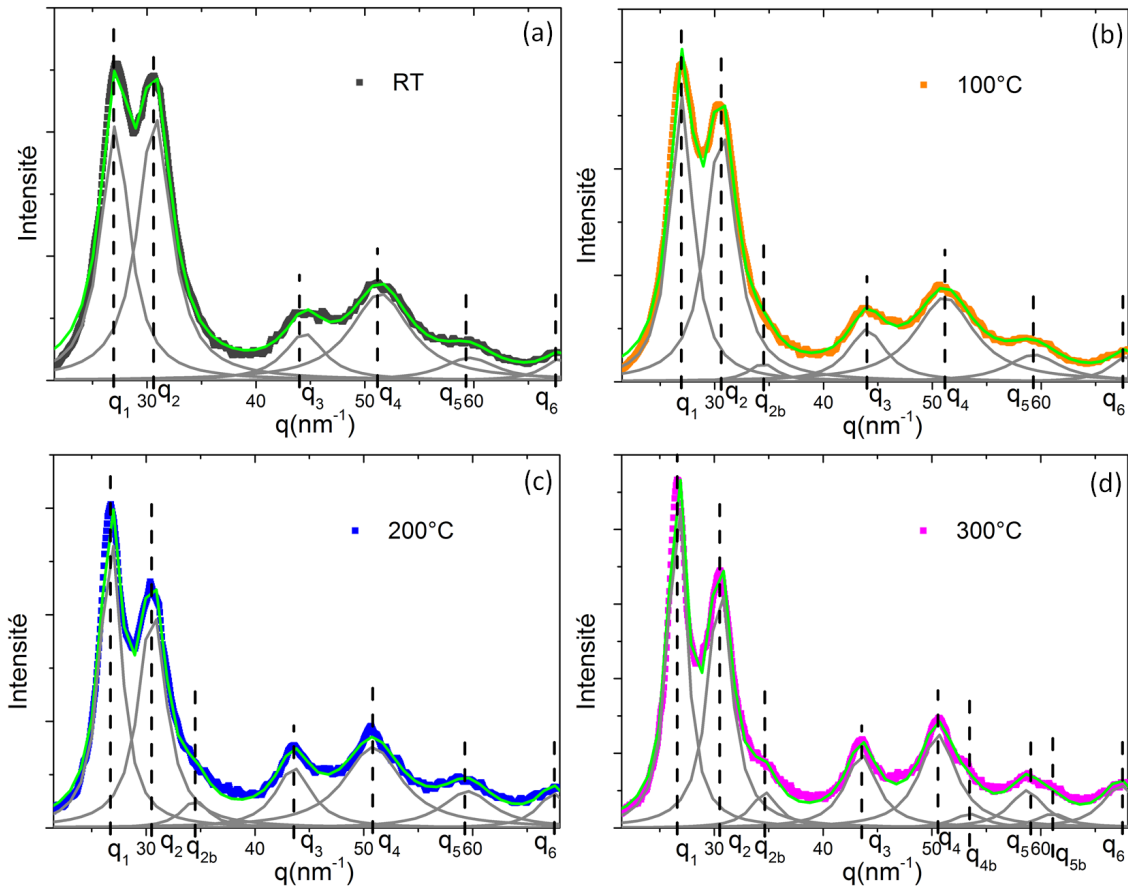


FIGURE 4.46 – Décomposition en courbes lorentziennes des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (a) à RT, (b) à 100 ° C, (c) à 200 ° C, et (d) à 300 ° C. La somme des différentes lorentziennes (en gris) est représentée en vert. La position centrale et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque lorentzienne sont reportées dans le tableau 4.17 pour toutes les températures.

Les spectres GIWAXS aux différentes températures présentés sur la figure 4.45 permettent de visualiser l'évolution structurale globale des nanoparticules au cours du recuit, un offset constant est ajouté artificiellement afin de rendre le graphique lisible. La décomposition à l'aide de courbes lorentziennes des spectres GIWAXS est présentée sur la figure 4.46.

L'analyse de l'évolution des spectres indique que :

- Les pics de diffusion s'affinent avec la température de recuit (Tableau 4.17), ce qui est compatible avec une augmentation de la taille des domaines cohérents ou/et d'une amélioration de l'ordre structural qui peut être liée soit à une diminution du désordre, soit à une transition d'une structure non-périodique vers une structure cristalline.
- Les rapports d'intensité entre les différents pics de diffusion changent, notamment entre les pics en q_1 et q_2 qui sont respectivement attribués à l'Ag, et à des contributions d'Ag et de Co (cf. lignes verticales rouges et vertes associées aux positions des réflexions de Bragg de la phase fcc de l'Ag et du Co sur la figure 4.45).
- Des pics de diffusion apparaissent en q_{2b} , q_{4b} , et q_{5b} . Ils sont respectivement attribués au Co, à l'Ag, et à des contributions d'Ag et de Co, et correspondent à l'apparition d'un ordre cristallin fcc.

- Les positions des pics d'Ag se décalent vers les petites valeurs de q (Tableau 4.17). Ce décalage peut résulter d'un effet de dilatation thermique des distances interatomiques de l'Ag de 0.284 nm à 0.289 nm, soit une variation de 1.7%. Néanmoins, cette variation est supérieure à celle induite par un simple effet de dilatation thermique (~ 0.001 nm, cf. thèse de Z. Kataya [26]), et conduit à des distances interatomiques comparables à celles de l'Ag fcc. La tendance est moins significative pour le Co.

(nm ⁻¹)	RT	100 ° C	200 ° C	300 ° C	contributions des métaux
q_1 FWHM	27.1 (3.2)	26.96 (2.6)	26.77 (2.4)	26.64 (2.0)	Ag
q_2 FWHM	30.70 (3.7)	30.61 (3.3)	30.59 (3.0)	30.52 (2.6)	Ag et Co
q_{2b} FWHM	-	34.45 (3.2)	34.50 (3.1)	34.65 (3.0)	Co
q_3 FWHM	44.44 (4.5)	43.99 (4.2)	43.54 (4.0)	43.51 (3.6)	Ag
q_4 FWHM	51.41 (6.7)	51.14 (6.6)	50.83 (6.5)	50.55 (4.1)	Ag et Co
q_{4b} FWHM	-	-	-	53.45 (3.6)	Ag
q_5 FWHM	59.59 (6.0)	59.32 (5.9)	59.52 (5.7)	58.70 (3.8)	Co
q_{5b} FWHM	-	-	-	61.1 (3.7)	Ag et Co
q_6 FWHM	67.90 (4.6)	67.81 (4.5)	67.41 (4.2)	67.29 (4.0)	Ag

Tableau 4.17 – Evolution de la position et de largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffusion aux grands angles au cours du recuit des nanoparticules Co_{0.7}/Ag_{0.3} (7.2 ML). Ces paramètres sont issus de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes aux différentes températures. Les FWHM des pics en q_1 et q_3 doivent être identiques pour une structure cristalline sauf dans le cas de fautes d'empilement ou de macles (111) dans la structure fcc. Dans ce cas, les raies (111) sont plus fines que les raies (200) ou (220). C'est aussi le cas pour les pics propres au Co.

Recuit à 100 ° C

A 100 ° C les nanoparticules atteignent une taille moyenne de (4.6 ± 1.1) nm qui suggère un phénomène de mûrissement d'Ostwald très limité. La figure 4.47 (a) présente l'évolution du spectre GIWAXS à 100 ° C par rapport à celui à température ambiante. L'augmentation de la taille des agrégats s'accompagne d'un affinement de la largeur moyenne des pics de diffusion (Figure 4.46 (b) et Tableau 4.17) et d'une augmentation de l'intensité diffusée. Les variations des intensités, notamment en q_1 et q_2 (Figure 4.47 (a) et (b)), semblent indiquer que seul l'Ag évolue significativement. Cependant, le profil du spectre GIWAXS à 100 ° C reste globalement proche de celui à température ambiante.

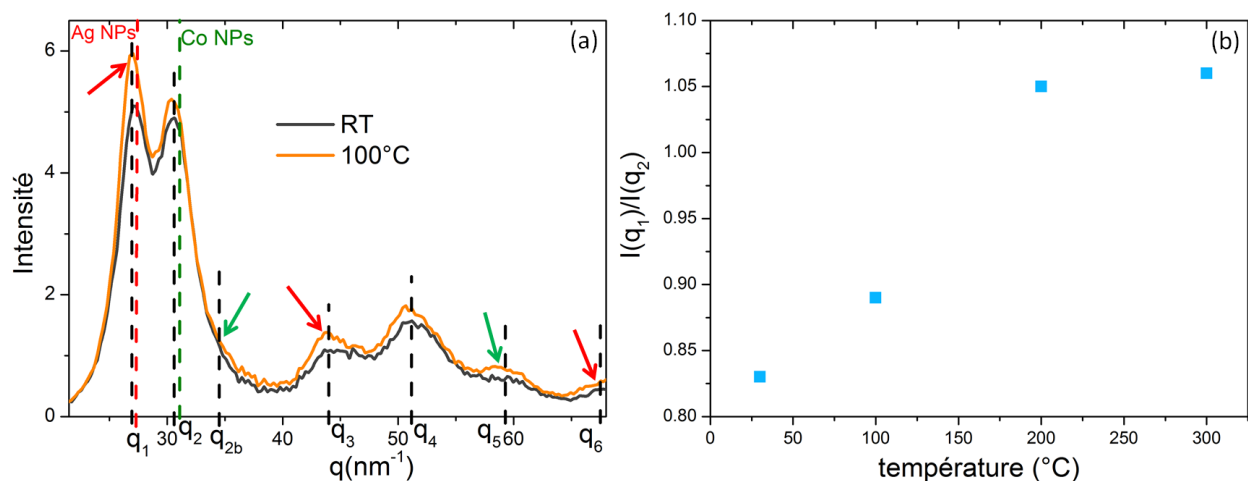


FIGURE 4.47 – (a) Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ à RT et 100°C . Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont uniquement caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co). (b) Rapport de l'intensité intégrée du pic 1 par rapport à celle du pic 2 aux différentes températures. Ces valeurs sont obtenues à partir de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes.

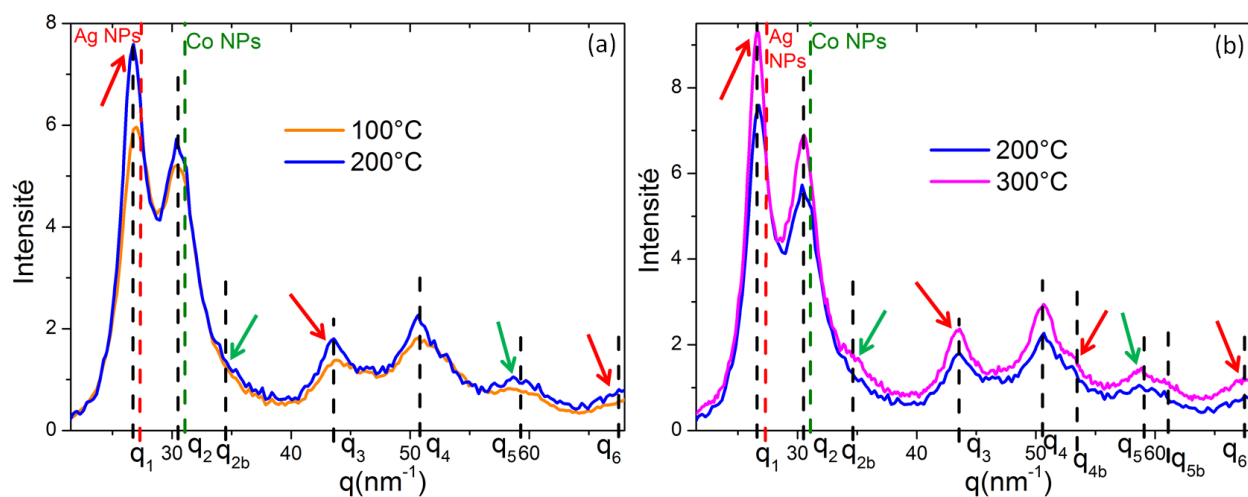


FIGURE 4.48 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ (a) à 100°C et 200°C , (b) à 200°C et 300°C . Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont uniquement caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co).

Recuit à 200°C

Le recuit à 200°C induit un processus de coalescence dynamique qui entraîne une augmentation significative de la taille des nanoparticules jusqu'à un diamètre moyen de (5.5 ± 1.3) nm (Figure 4.44 et Tableau 4.16). La comparaison des spectres GIWAXS à 100°C et 200°C (Figure 4.48 (a)) indique que le nombre de nouvelles paires Ag-Ag augmente encore davantage que celui des paires Co-Co. En effet, le ratio des aires du pic de diffusion en q_1 par rapport à celui localisé en q_2 augmente plus qu'entre RT et 100°C (Figure 4.47 (b)). Néanmoins, malgré l'augmentation de la taille moyenne des domaines de Co de 3.8 nm à 4.5 nm entre 100°C et 200°C , les contributions propres au Co en q_{2b}

et q_5 s'affinent peu comparativement à celles propres à l'Ag. La réorganisation des atomes d'Ag à 200 ° C accompagne alors les modifications morphologiques déduites des mesures GISAXS qui sont : la diminution du rapport d'aspect, et l'évolution du modèle de simulation (cœur-coquille) (Co-Ag) où l'Ag recouvre le Co, vers un modèle avec une ségrégation de l'Ag dans la direction parallèle au substrat en périphérie d'un domaine de Co.

Recuit à 300 ° C

A 300 ° C, la densité de nanoparticules diminue et les agrégats atteignent un diamètre moyen de (6.4 ± 1.5) nm (Figure 4.44 et Tableau 4.16). D'après les spectres GIWAXS de la figure 4.48 (b), la montée en température à 300 ° C entraîne des réorganisations structurales avec une amélioration de la mise en ordre à grandes distances, non seulement de l'Ag mais aussi du Co. D'une part, la contribution propre aux atomes de Co en q_{2b} augmente (cf. flèche verte, Figure 4.48 (b)) et le pic localisé en $q_5 = (58.70 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ s'affine et se décale vers une position plus proche de la position caractéristique de la réflexion (311) du Co massif fcc ($q_5 = 58.79 \text{ nm}^{-1}$). D'autre part, les pics de diffusion majoritairement attribués à l'Ag, repérés en q_1 , q_3 , et q_6 , s'affinent et présentent un décalage vers de plus faibles valeurs du vecteur de diffusion par rapport aux spectres à 200 ° C, jusqu'à atteindre les positions de l'Ag massif (cf. tableau 4.1), ce qui indique un relâchement de l'état de déformation des domaines d'Ag. En outre, un épaulement apparaît en q_{4b} sur le flanc droit du pic localisé en q_4 . Cette nouvelle contribution se situe autour de la position caractéristique de la réflexion (222) de l'Ag fcc.

Configurations chimiques les plus probables lors du recuit jusqu'à 300 ° C

A température ambiante, la configuration chimique initiale des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ de 4 nm correspond à une ségrégation de surface de l'Ag, et donne lieu à une configuration de type cœur-coquille (Co-Ag). Le recuit jusqu'à 300 ° C entraîne la coalescence des agrégats qui grossissent jusqu'à une taille moyenne de 6.4 nm, et une augmentation significative du nombre de paires (liaisons) Ag-Ag. Les nanoparticules présentent une configuration chimique ségrégée où des domaines d'Ag avec une mise en ordre à grande distance selon une organisation fcc coexistent avec des domaines de Co également proches d'une organisation fcc. Quatre configurations chimiques sont alors envisageables :

1. La configuration chimique Janus
2. La configuration chimique Janus-like : avec un domaine de Co et un domaine d'Ag juxtaposés et entourés d'une couche d'Ag en surface
3. La configuration cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille d'Ag d'une épaisseur de deux monocouches puisque pour une composition en Ag de 30% la quantité d'Ag est suffisante pour former une telle coquille dès lors que la taille des cœurs de Co est supérieure ou égale à 5 nm.
4. La configuration chimique multi-domaines où coexistent plus de deux domaines monométalliques d'Ag et de Co

La figure 4.49 (a) présente les spectres GIWAXS simulés à partir de modèles non-relaxés de nanoparticules d' $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ d'une taille de 5.2 nm et d'arrangement fcc pour une configuration chimique Janus et une configuration cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille de deux monocouches. Ces simulations indiquent que la cohérence des paires Ag-Ag pour un modèle Janus est meilleure que pour le modèle cœur-coquille puisque les pics de diffusion propres aux paires Ag-Ag sont plus fins et plus intenses (flèches rouges). Le rapport des deux premiers pics de diffusion associés respectivement

aux contributions principales des paires Ag-Ag et Co-Co est plus proche de celui des spectres expérimentaux dans le cas du modèle Janus, ce qui permet de faire l'hypothèse d'une transition vers une configuration chimique où les atomes d'Ag se regroupent pour former des domaines (3D), plutôt que vers une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme d'une couche (2D) lors du recuit.

Le spectre GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ recuites à 300°C est alors comparé à la somme des spectres simulés pour des agrégats monométalliques d'Ag et de Co de géométrie Dh à partir d'une distribution de trois tailles d'agrégats et centrée entre 4 nm et 4.5 nm (Figure 4.49 (b)). La simulation obtenue est proche du spectre expérimental, et suggère une séparation de phase des métaux sous forme de domaines métalliques de grande taille. Etant donné, l'estimation de la taille des nanoparticules issue des mesures GISAXS ($6.5\text{ nm} \pm 1.5\text{ nm}$), la configuration multi-domaines est donc peu probable. L'ajustement n'est pas parfait, sachant qu'aucune interface entre l'Ag et le Co n'est prise en compte dans la simulation, et que seuls les défauts structuraux le sont grâce à la géométrie Dh dont la signature GIWAXS est proche de celle d'une structure fcc fautée. En particulier, des contributions intermédiaires entre les pics en q_1 et q_2 , et entre les pics en q_3 et q_4 ne sont pas reproduites dans la simulation et suggèrent l'existence de distances intermédiaires à celle du Co et de l'Ag qui peuvent exister aux interfaces Ag|Co.

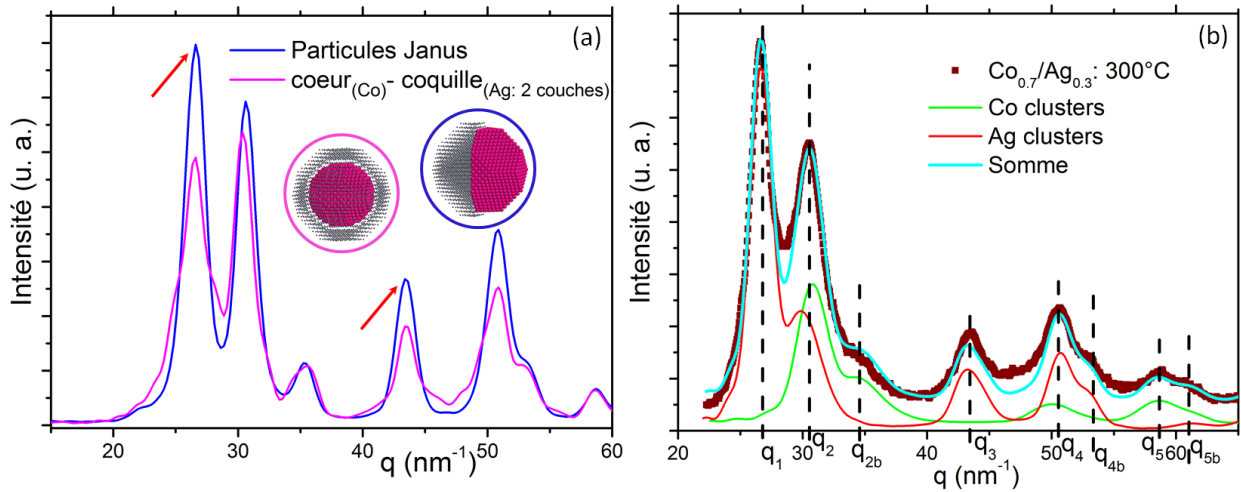


FIGURE 4.49 – (a) Simulations de l'intensité diffusée aux grands angles obtenues à partir de modèles non-relaxés de nanoparticules d' $\text{Ag}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ de 4907 atomes (5.2 nm) pour une configuration chimique Janus (en bleu) et une configuration cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille de deux monocouches (en rose) à 300K ($\sim 25^\circ\text{C}$). (b) Spectre GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ à 300°C , et la simulation obtenue à partir de la somme des signatures GIWAXS de populations d'agrégats monométalliques Dh non-relaxés d'Ag et de Co, pour une distribution de trois tailles d'agrégats centrée entre 4 nm et 4.5 nm.

Finalement, étant données la composition et la taille des particules, deux configurations de ségrégation sont envisageables : Janus ou Janus-like avec une couche superficielle d'Ag. Ces configurations seront discutées dans le bilan. Afin de poursuivre l'étude sur la stabilité en température des nanoparticules élaborées par dépôts séquentiels de l'Ag puis du Co et d'évaluer le rôle éventuel de la composition, cet échantillon peut alors être confronté au recuit de l'échantillon ③ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (6.5 ML) qui présente une plus faible composition en Ag et une quantité de Co comparable.

4.3.1.2 Cas de l'échantillon ⑤ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$

A la fin de la croissance à température ambiante, les nanoparticules de l'échantillon $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (6.5 ML) possèdent une taille moyenne de 3.5 nm et présentent un cœur de Co de taille légèrement inférieure à l'échantillon précédent (⑤), et une coquille d'Ag qui est incomplète dans ce cas (cf. 4.2.3).

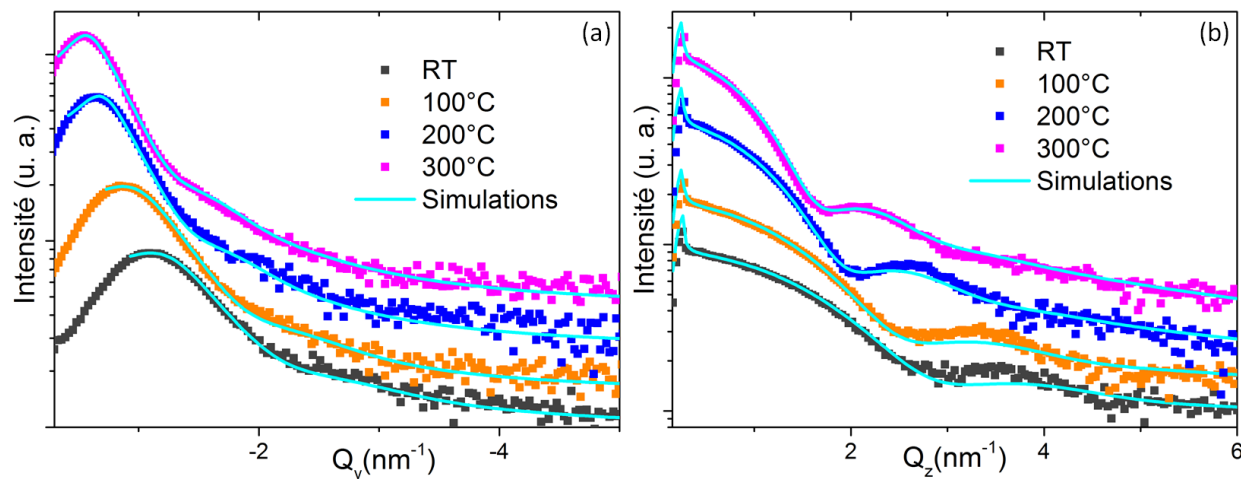


FIGURE 4.50 – Profils des mesures GISAXS dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat lors du recuit des nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$. Les paramètres des simulations (bleu clair), obtenues à partir d'un modèle de particules ségrégées à chaque température, sont récapitulés dans le tableau 4.18.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	D_{Co} (nm)	e_{Ag} (nm)	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
RT	3.5	0.64	2.3	0.25	3.1	0.18	4.0	$6.3 \cdot 10^{12}$	10%
100 ° C	4.2	0.62	2.6	0.23	3.7	0.21	4.8	$4.3 \cdot 10^{12}$	1%
200 ° C	5.6	0.62	3.5	0.21	4.8	0.40 (dH=0)	7.2	$1.9 \cdot 10^{12}$	6%
300 ° C	6.2	0.65	4.0	0.21	5.3	0.43 (dH=0)	8.5	$1.4 \cdot 10^{12}$	11%

Tableau 4.18 – Évolutions au cours du recuit du diamètre (D), du rapport d'aspect (H/D), de la distance interparticule (Λ), de la hauteur (H), de l'écart type relatif sur le diamètre (σ_D/D), du diamètre du domaine de Co (D_{Co}), de l'épaisseur de la couche d'argent (e_{Ag}), et de la distance interparticule (Λ) obtenues à partir des simulations des mesures GISAXS pour un modèle cœur-coquille (Co-Ag), ou un modèle avec une ségrégation des métaux dans la direction parallèle au substrat où l'Ag ne recouvre pas le domaine de cobalt si dH=0. Ce modèle est explicité dans la méthodologie d'analyse (cf. 3.5.4.4.3, page 151). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

Au cours du recuit, les mesures GISAXS (Figure 4.50 et Tableau 4.18) indiquent la même évolution que l'échantillon précédent : une augmentation de la distance interparticule ($\Lambda_{RT} = 4.0$ nm, $\Lambda_{300^\circ C} = 8.5$ nm), une diminution de la densité de particules ($d_{RT} = 6.3 \cdot 10^{12}$ part. cm⁻², $d_{300^\circ C} = 1.4 \cdot 10^{12}$ part. cm⁻²), une augmentation de la taille des nanoparticules jusqu'à un diamètre moyen de (6.2 ± 1.8) nm, une hauteur moyenne de (4.0 ± 1.2) nm à $300^\circ C$, et une diminution de la dispersion en taille des objets ($\sigma_D/D=0.25$ à RT et $\sigma_D/D = 0.21$ à $300^\circ C$). Le rapport d'aspect des particules varie peu.

A RT et à $100^\circ C$, les simulations sont effectuées à partir d'un modèle cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille incomplète (épaisseur moyenne inférieure à une monocouche). A partir de $200^\circ C$, les meilleures simulations sont obtenues pour un modèle où l'épaisseur de la coquille d'Ag dans la direction perpendiculaire au substrat (dH) est nulle, comme pour l'échantillon ⑤.

Les changements morphologiques observés au cours du recuit des nanoparticules s'accompagnent d'évolutions structurales. Les figures 4.51 (a) et (b) présentent les mesures GIWAXS à chaque température, et permettent de visualiser les positions caractéristiques des réflexions de Bragg de l'Ag fcc, du Co fcc, et du Co hcp pour les matériaux massifs. Les décompositions à l'aide de courbes lorentziennes des spectres GIWAXS sont présentées sur la figure 4.52.

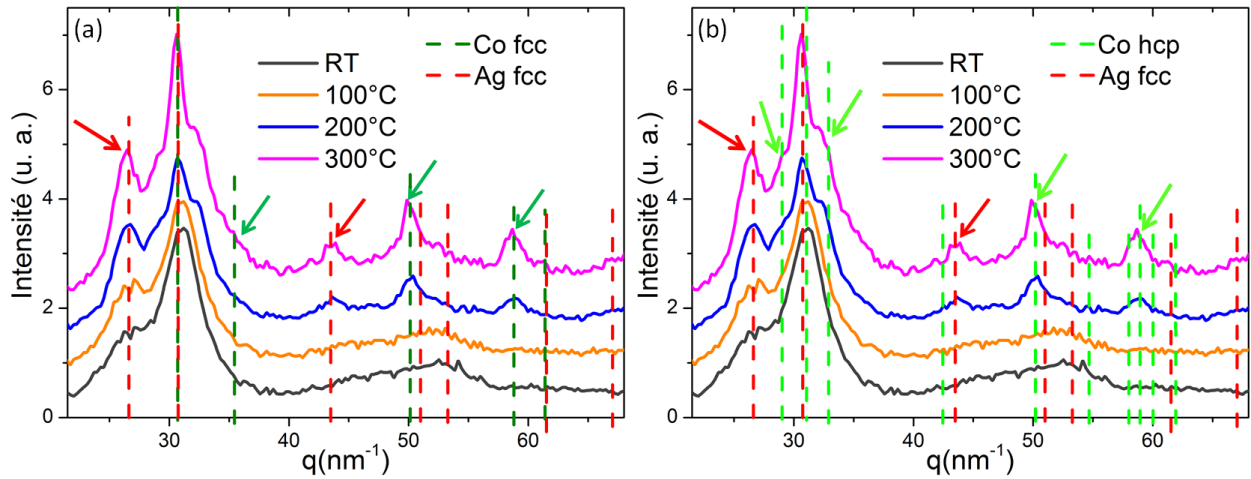


FIGURE 4.51 – (a-b) Spectres GIWAXS des nanoparticules Co_{0.8}/Ag_{0.2} lors du recuit jusqu'à $300^\circ C$. Les lignes verticales discontinues indiquent les positions des réflexions de Bragg caractéristiques (a) de l'Ag fcc (en rouge) et du Co fcc (en vert foncé), (b) de l'Ag fcc (en rouge) et du Co hcp (en vert clair). Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont uniquement caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co). Sur ces figures un "offset" constant est ajouté aux différents spectres.

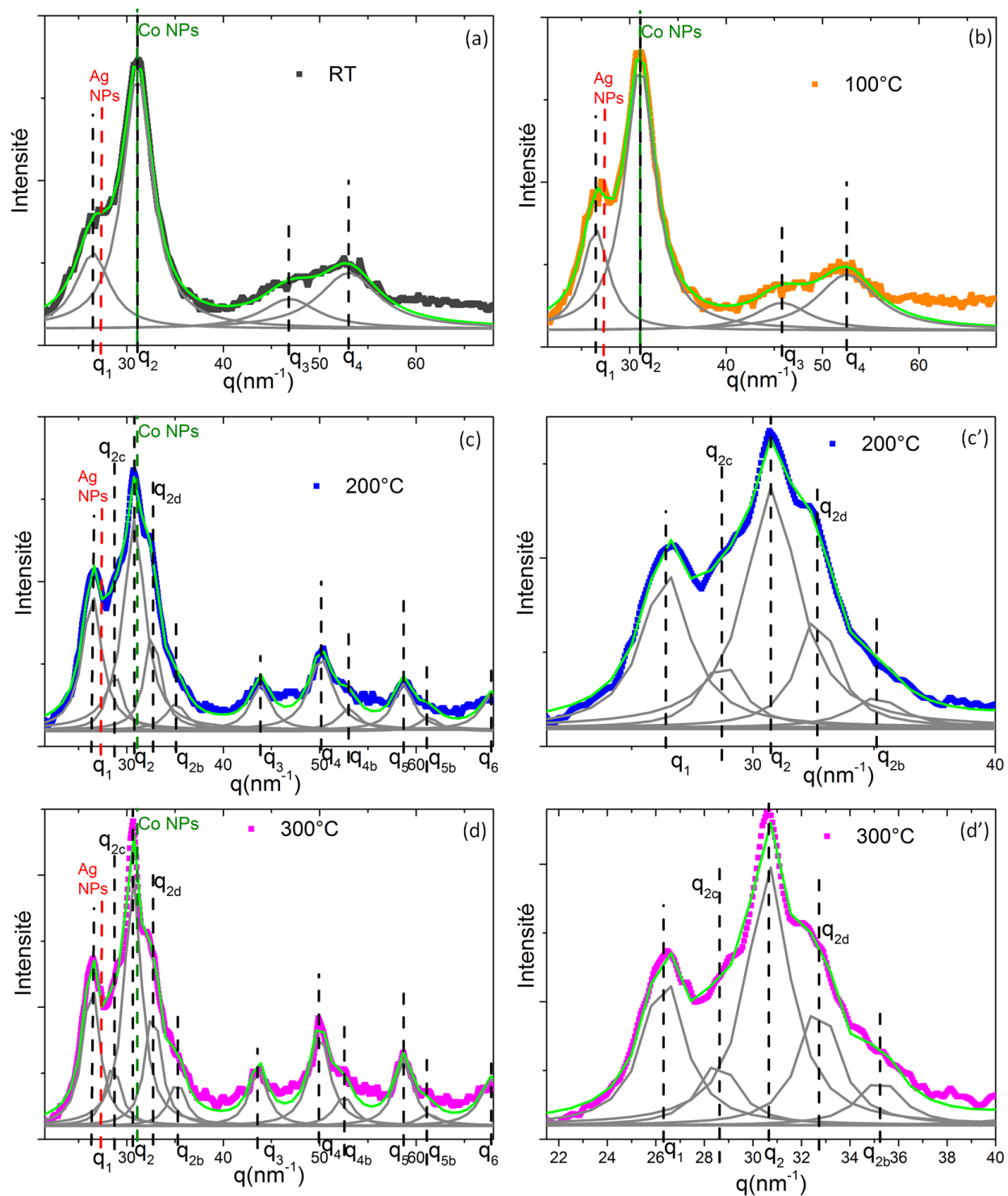


FIGURE 4.52 – Décomposition en courbes lorentziennes des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ (a) à RT, (b) à 100 °C, (c-c') à 200 °C, et (d-d') à 300 °C. La somme des différentes lorentziennes (en gris) est représentée en vert. La position centrale et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque lorentzienne sont reportées dans le tableau 4.19 pour toutes les températures.

(nm ⁻¹)	RT	100 ° C	200 ° C	300 ° C	contributions des métaux
q ₁ FWHM	26.48 (4.3)	26.48 (3.3)	26.42 (2.4)	26.33 (2.0)	Ag
q _{2c} FWHM	-	-	28.72 (1.9)	28.60 (1.8)	Co
q ₂ FWHM	31.11 (3.8)	31.10 (3.8)	30.79 (2.6)	30.63 (2.1)	Ag et Co
q _{2d} FWHM	-	-	32.67 (2.3)	32.73 (1.8)	Co
q _{2b} FWHM	-	-	35.10 (2.5)	35.23 (2.0)	Co
q ₃ FWHM	46.8 (7.0)	45.8 (6.8)	43.86 (2.4)	43.63 (2.2)	Ag
q ₄ FWHM	53.0 (7.5)	52.5 (7.5)	50.15 (3.0)	49.99 (2.5)	Ag et Co
q _{4b} FWHM	-	-	53.00 (2.4)	52.5 (2.4)	Ag
q ₅ FWHM	-	-	58.69 (2.5)	58.70 (2.4)	Co
q _{5b} FWHM	-	-	61.33 (2.5)	61.30 (2.4)	Ag et Co
q ₆ FWHM	-	-	68.01 (3.0)	67.90 (2.9)	Ag

Tableau 4.19 – Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffusion aux grands angles au cours du recuit des nanoparticules Co_{0.8}/Ag_{0.2} (6.5 ML). Ces paramètres sont issus de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes aux différentes températures présentées sur la figure 4.52.

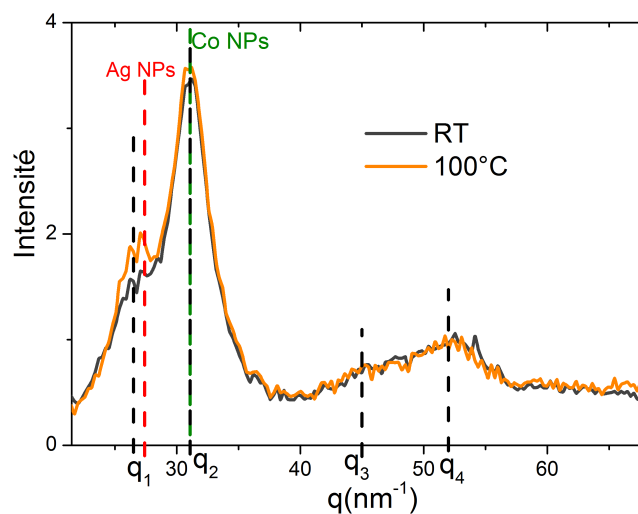


FIGURE 4.53 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules Co_{0.8}/Ag_{0.2} à RT et à 100 ° C.

Le recuit à 100 ° C entraîne les mêmes évolutions que celles évoquées pour l'échantillon précédent : une augmentation de l'intensité du pic localisé en q_1 plus importante que celle du pic en q_2 , et une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic en q_1 . Cependant, pour cet échantillon, les positions moyennes de ces deux pics sont conservées ($q_1 = 26.48 \pm 0.02 \text{ nm}^{-1}$, $q_2 = 31.10 \pm 0.02 \text{ nm}^{-1}$), et aucune nouvelle contribution n'apparaît (Figure 4.52, Tableau 4.19).

Lors du recuit à 200 ° C, en plus des évolutions évoquées pour l'échantillon ⑤, de nouvelles contributions apparaissent sur le spectre GIWAXS (Figure 4.54 (a)) en q_{4b} , q_5 , et de part et d'autre du pic en q_2 . Les nouvelles contributions propres aux paires Co-Co qui apparaissent en $q_{2c} = (28.72 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ et $q_{2d} = (32.67 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ sont situées à des positions proches de celles caractéristiques des réflexions de Bragg (100) et (101) du Co massif de structure hcp ($q_{100} = 28.99 \text{ nm}^{-1}$, $q_{101} = 32.86 \text{ nm}^{-1}$, cf. tableau 4.3).

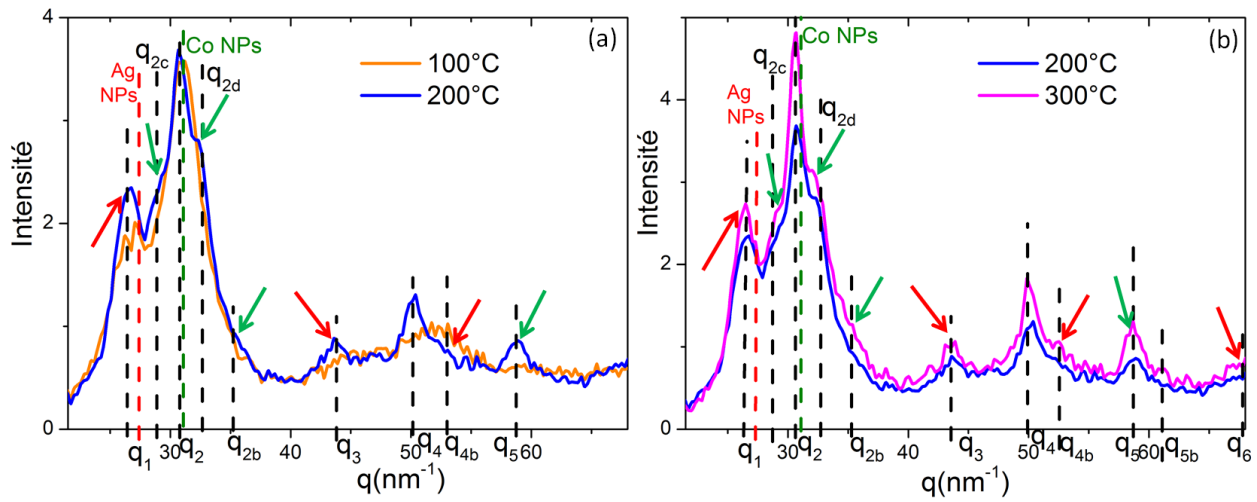


FIGURE 4.54 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ lors du recuit (a) à 100 ° C et à 200 ° C, (b) à 200 ° C et à 300 ° C. Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co).

A 300 ° C, la réorganisation structurale des nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ se poursuit (Figure 4.54 (b)). Les pics associés aux paires Ag-Ag localisés en q_1 , q_3 , q_{4b} , et q_6 (flèches rouges) s'affinent d'après l'évolution des largeurs à mi-hauteur extraites de la décomposition du spectre GIWAXS à l'aide de contributions lorentziennes (Figure 4.52, Tableau 4.19). La position du pic principal des contributions de l'Ag en $q_1 = (26.33 \pm 0.01) \text{ nm}^{-1}$ indique que la distance interatomique moyenne dans les domaines d'Ag est de l'ordre 0.292 nm, ce qui correspond à une relaxation des distances de 1.1% par rapport à l'Ag fcc du matériau massif ($q_{(111)} = 26.63 \text{ nm}^{-1}$ soit $d_{\text{Ag-Ag (fcc)}} = 0.289 \text{ nm}$). Cette relaxation peut résulter des effets de dilatation thermique [26].

L'augmentation de l'intensité et l'affinement des pics propres au Co (flèches vertes) témoignent d'une amélioration de l'ordre structural dans les domaines de Co entre 200 ° C et 300 ° C. Les contributions en q_{2c} et q_{2d} caractéristiques de la phase hcp sont plus marquées. La contribution en q_{2b} propre à la phase fcc s'accroît aussi. A 300 ° C, des domaines cohérents de Co basés sur un arrangement hcp et d'autres basés sur un arrangement fcc sont présents.

Configurations chimiques les plus probables lors du recuit jusqu'à 300 ° C :

A température ambiante, la configuration chimique initiale des nanoparticules $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ de 3.5 nm correspond à une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme d'une couche incomplète qui recouvre un domaine de Co. Le recuit jusqu'à 300 ° C entraîne la coalescence des agrégats qui grossissent jusqu'à une taille moyenne de 6.2 nm, une augmentation significative du nombre de paires Ag-Ag, et une réorganisation structurale des objets. Les nanoparticules présentent une configuration chimique ségrégée où des domaines cohérents d'Ag, avec une mise en ordre à grande distance selon une organisation fcc, coexistent avec des domaines cohérents de Co de phase fcc et hcp. La comparaison des spectres GIWAXS expérimentaux avec les spectres simulés pour des configurations cœur-coquille ou Janus de composition proche à celle de cet échantillon (cf. partie 3.3.2.2, Figure 3.16), bien que d'une taille plus petite (3 nm), permet d'écarter l'hypothèse d'une configuration cœur-coquille.

Deux configurations chimiques sont envisageables :

1. La configuration chimique Janus
2. La configuration chimique multi-domaines où coexistent des domaines cohésifs d'Ag et de Co

La comparaison des échantillons ❸ $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$ et ❹ $\text{Co}_{0.7}/\text{Ag}_{0.3}$ interroge sur les conditions de transition du Co vers une structure hcp.

Les simulations effectuées par G. Li et al. [100] sur la configuration d'équilibre à température ambiante de particules de Co indiquent que les nanoparticules d'une taille inférieure à 2.9 nm sont icosaédriques, que celles d'une taille entre 2.9 nm et 3.4 nm sont décaédriques, et qu'une transition vers la phase hcp a lieu pour les nanoparticules d'une taille supérieure à 3.5 nm.

La majorité des études expérimentales sur les nanoparticules de Co élaborées par voie physique ou par voie chimique présentées au chapitre 1 indiquent que les structures non-périodiques Ih, ou Dh, et cristallines fcc sont majoritairement observées jusqu'à des tailles inférieures à 4 nm ou 6 nm [32], [105], [112], et que la phase hcp peut être observée au-delà [112], [114]. Plusieurs études indiquent la coexistence de particules de Co de structure fcc et de structure hcp pour des populations de particules d'une taille moyenne entre 5 et 10 nm, avec une augmentation de la proportion de particules dans la phase hcp avec l'augmentation de la taille des agrégats [114], [107].

S. Sun et al. [115] ont observé une transition de la phase ϵ (cf. 1.3.1) vers la phase hcp à 300 ° C lors du recuit de nanoparticules de tailles initiales de 3 nm à 9 nm à température ambiante, et dont la taille reste inchangée au cours du recuit. Un recuit à 500 ° C de ces particules entraîne une transition vers la phase fcc qui est conservée après retour à température ambiante, la transition de phase fcc→hcp lors de la descente en température ($T < 420$ ° C), qui est observée pour le Co massif, n'ayant pas lieu. L. G. Jacobsohn et al. [107] ont aussi constaté que la phase hcp n'était pas stable lors du recuit jusqu'à 900 ° C d'une population de particules de Co de 10 nm élaborées par implantation ionique dans une matrice de silice. Avant recuit, la majorité des particules présente une structure hcp. Après retour à température ambiante, la structure fcc est majoritaire.

Ces études effectuées sur des particules monométalliques indiquent que la transition vers la phase hcp est d'une part directement liée à la taille des particules, et d'autre part qu'elle peut être activée par la température. Dans le cas des échantillons présentés précédemment, les particules qui transitent vers la phase hcp sont celles qui présentent des domaines de Co de plus petite taille. Cependant la

différence majeure entre les deux échantillons réside dans la quantité d'Ag. L'échantillon ③ a une taille de cœur de Co plus petite et la quantité d'Ag en surface est moindre que celle de l'échantillon ⑤. Ainsi, même si pour l'échantillon ⑤ les cœurs de Co présentent une taille plus grande, la transition vers la phase hcp ne s'effectue pas, très probablement du fait de la présence importante d'Ag en surface qui pourrait engendrer un blocage cinétique vers la phase hcp. Ce comportement a également été évoqué par X. Xu-Yang [139] (cf. partie 1.4). Les simulations par dynamique moléculaire à 200K sur des agrégats AgCo de 2.5 nm indiquent que dès lors que la quantité d'Ag est insuffisante pour former une coquille complète en surface d'un cœur de Co, le cœur de Co évolue de la structure Ih vers la structure hcp.

Enfin, il faut noter que la diffusion des rayons X apporte des informations moyennées à l'échelle de l'échantillon, il est donc difficile de déterminer si les phases hcp et fcc du Co coexistent dans une même particule $\text{Co}_{0.8}/\text{Ag}_{0.2}$, ou si une seule phase est présente. En particulier, la dispersion en taille des nanoparticules, et donc des cœurs de Co et des coquilles d'Ag, peut entraîner des comportements différents selon les particules.

4.3.2 Rôle du mode de croissance lors du recuit : ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ vs ③ $Co_{0.8}/Ag_{0.2}$

L'échantillon ⑥ $Co_{0.8}/Ag_{0.2}$ (6.5ML), obtenu par dépôts simultanés et qui présente une configuration chimique similaire aux deux échantillons précédents à température ambiante, est également recuit dans les mêmes conditions. Il faut noter que comparativement à l'échantillon ③, le cœur de Co est de plus petite taille (D_{Co} (⑥)=2.2 nm, D_{Co} (③)=3.1 nm) à la fin de croissance.

L'évolution des spectres GIWAXS au cours du recuit est présentée sur la figure 4.55 et indique les mêmes tendances d'évolution au cours du recuit à 100 ° C (qui sont très faibles). Il est par contre intéressant de comparer les échantillons ③ et ⑥ à 200 ° C et 300 ° C.

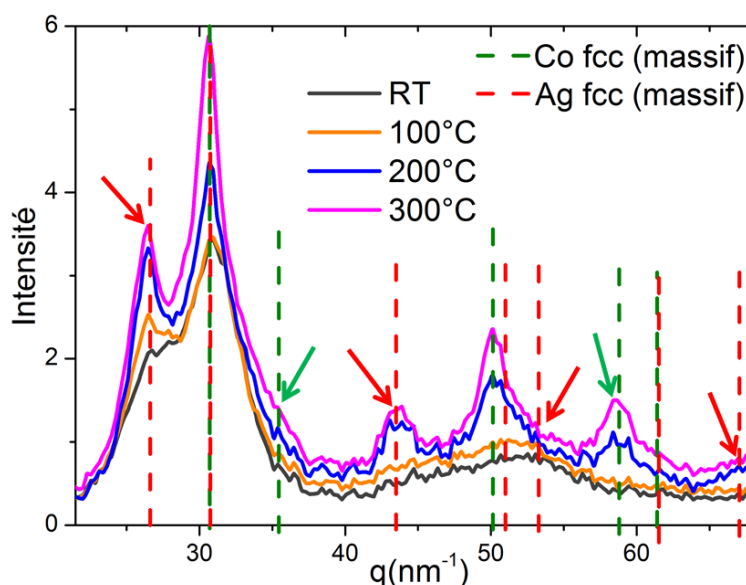


FIGURE 4.55 – Spectres GIWAXS des nanoparticules ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ lors du recuit jusqu'à 300 ° C. Les lignes verticales discontinues indiquent les positions des réflexions de Bragg caractéristiques de l'Ag fcc (en rouge) et du Co fcc (en vert). Les flèches rouges (resp. vertes) indiquent les contributions qui sont uniquement caractéristiques des paires Ag-Ag (resp. Co-Co).

	Q_{Co} (ML)	Q_{Ag} (ML)	[Ag]	D (nm)	H/D	H (nm)	D_{Co} (nm)	e_{Ag} (nm)	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)
⑥ 200 ° C	4.0	1.1	21%	4.3	0.68	2.9	3.7	0.35 (dH=0)	6.0	$2.8 \cdot 10^{12}$
③ 200 ° C	5.4	1.1	17%	5.6	0.62	3.5	4.8	0.40 (dH=0)	7.2	$1.9 \cdot 10^{12}$

Tableau 4.20 – Caractéristiques des nanoparticules ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ et ③ $Ag_{0.2}/Co_{0.8}$ lors du recuit à 200 ° C.

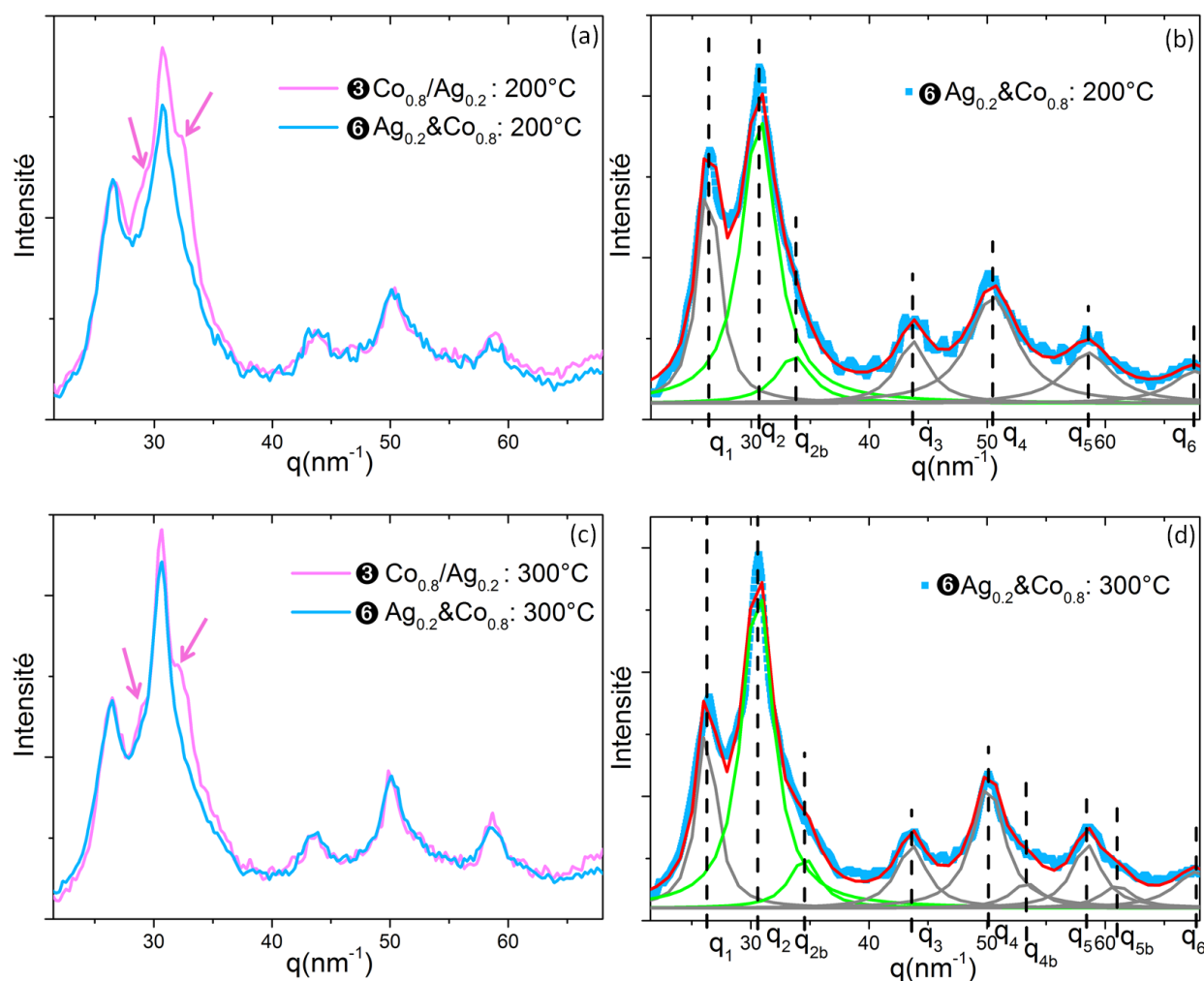


FIGURE 4.56 – Comparaison des spectres GIWAXS des échantillons ③ et ⑥ lors du recuit (a) à 200 ° C et (c) à 300 ° C. Décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS des nanoparticules ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ (b) à 200 ° C et (d) à 300 ° C. La somme des différentes lorentziennes (en gris et vert) est représentée en rouge. La position centrale et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque lorentzienne sont reportées dans le tableau 4.21.

	q_1 (nm^{-1})	q_2 (nm^{-1})	q_{2b} (nm^{-1})	q_3 (nm^{-1})	q_4 (nm^{-1})	q_{4b} (nm^{-1})	q_5 (nm^{-1})	q_{5b} (nm^{-1})	q_6 (nm^{-1})
200 ° C	26.40 (2.1)	30.66 (3.5)	34.01 (3.4)	43.67 (3.3)	50.46 (4.9)	- -	58.56 (5.0)	- -	67.90 (5.0)
300 ° C	26.28 (2.0)	30.59 (3.1)	34.55 (3.0)	43.61 (3.0)	50.11 (3.3)	53.33 (3.2)	58.43 (3.2)	61.01 (3.2)	67.70 (4.5)

Tableau 4.21 – Positions et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffusion aux grands angles au cours du recuit à 200 ° C et 300 ° C des nanoparticules ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$. Ces paramètres sont issus de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes des spectres GIWAXS.

Les paramètres morphologiques déduits des mesures GISAXS sont reportés dans le tableau 4.20, et les comparaisons des spectres GIWAXS lors des recuits à 200 ° C et à 300 ° C sont présentées sur les figures 4.56 (a) et (c). Les deux échantillons possèdent une quantité d'Ag identique (1.1 ML), et

les contributions de l'Ag autour de 27 nm^{-1} , 43 nm^{-1} , et 51 nm^{-1} sont très proches, ce qui indique une réorganisation similaire des atomes d'Ag lors des recuits à 200°C et à 300°C . En revanche, la réorganisation du Co est différente. Les décompositions à l'aide de contributions lorentziennes des spectres GIWAXS de l'échantillon ⑥ à 200°C et à 300°C (Figure 4.56 (b) et (d)) indiquent que le pic de diffusion associé aux contributions principales du Co peut être dissocié en deux contributions centrées sur des positions proches de celles caractéristiques des réflexions (111) et (200) de la phase fcc du Co massif (Tableau 4.21), alors qu'une réorganisation partielle du Co vers la phase hcp (flèches roses) est observée pour l'échantillon ③ (cf. 4.3.1.2).

Rôle de la taille du domaine de Co sur la transition vers la phase hcp :

Dans le cas présent, étant donné que la quantité d'Ag des deux échantillons est similaire (épaisseur de coquille similaire), l'absence de la transition du domaine de Co vers la phase hcp pour les nanoparticules ⑥ $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ est imputable à un effet de taille du domaine de Co : $D_{Co}(\text{⑥}) = (3.7 \pm 0.5)\text{ nm}$ et $D_{Co}(\text{③}) = (4.8 \pm 0.8)\text{ nm}$. Pour les nanoparticules cœur-coquille (Co-Ag), lorsque la coquille d'Ag est incomplète à température ambiante, l'ordre de grandeur de la taille pour laquelle est observée la transition vers la phase hcp au cours du recuit est donc proche de celle des nanoparticules monométalliques de Co, puisque la transition d'une géométrie non-périodique (Ih, Dh) vers une structure hcp est attendue pour des tailles supérieures à 3.5 nm [100].

Configuration chimique des nanoparticules Ag&Co après recuit à 300°C

Un échantillon de nanoparticules AgCo, de composition et de quantité de matière proches de l'échantillon ⑥ et recuit à 300°C , a été observé ex-situ par imagerie TEM en champ sombre annulaire aux grands angles (Figure 4.57).

Cette image qui présente un contraste en Z (cf. 2.2.2), indique que les nanoparticules sont majoritairement biphasées avec une région très riche en Ag (zone claire), et une région très riche en Co (zone plus sombre). Ainsi, l'existence de domaines monométalliques d'Ag et de Co déduite des mesures GIWAXS in-situ est confortée par les images HAADF et la ségrégation des métaux s'apparente à une démixture totale de type Janus.

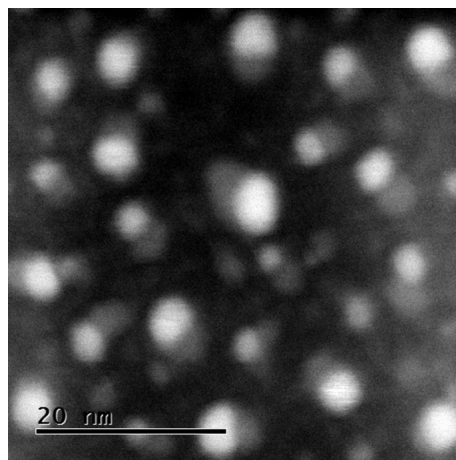


FIGURE 4.57 – Images HAADF de nanoparticules $Ag_{0.2}&Co_{0.8}$ ($\sim 4.5\text{ ML}$) élaborées par dépôts simultanés de l'Ag et du Co, et recuites à 300°C . Ces images présentent un contraste en Z : les zones claires sont les plus riches en Ag.

4.3.3 Recuit des nanoparticules Ag/Co : ① $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$

L'échantillon $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ (2.8ML) est soumis à un recuit jusqu'à une température finale de 400 ° C. Les évolutions structurales et morphologiques des nanoparticules sont suivies à 200 ° C, 300 ° C et 400 ° C. Avant le recuit, les nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ présentent une taille moyenne de l'ordre de 2nm et une configuration chimique ségrégée avec la présence de domaines monométalliques d'Ag et de Co (cf. 4.2.1).

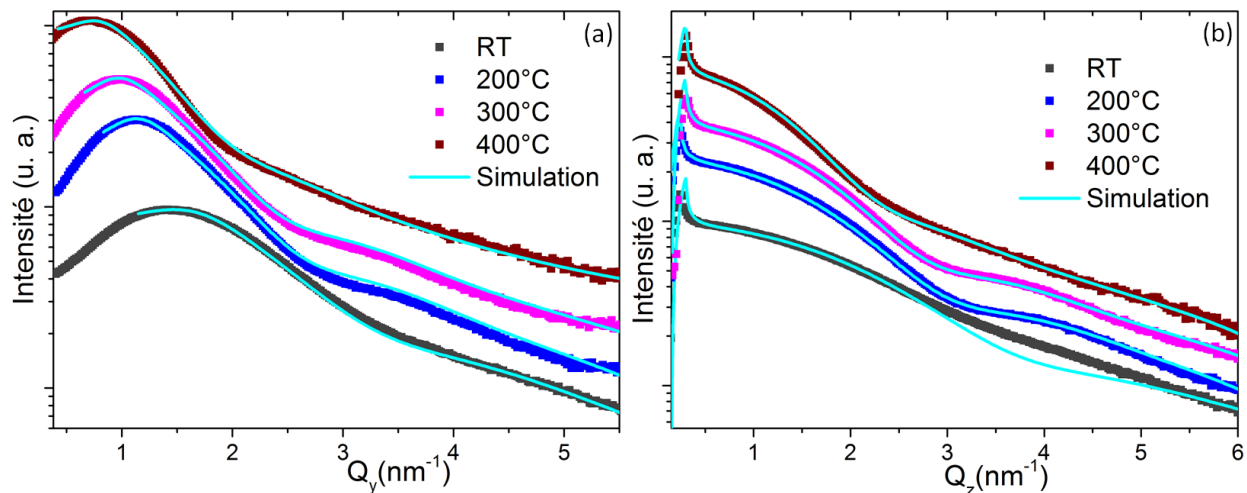


FIGURE 4.58 – Profils des mesures GISAXS et simulations associées dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire au substrat mesurés lors du recuit des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ jusqu'à 400 ° C.

	D (nm)	H/D	H (nm)	σ_D/D	Λ (nm)	d_{part} (part.cm ⁻²)	écart _{Q(RBS)}
RT	2.0	0.80	1.7	0.30	2.8	$1.3 \cdot 10^{13}$	6%
200 ° C	2.7	0.80	2.1	0.30	4.5	$4.9 \cdot 10^{12}$	14%
300 ° C	2.8	0.83	2.3	0.30	4.8	$4.3 \cdot 10^{12}$	10%
400 ° C	3.1	0.84	2.6	0.35	5.0	$4.0 \cdot 10^{12}$	12%

Tableau 4.22 – Paramètres morphologiques déterminés à partir des mesures GISAXS : diamètre (D), rapport d'aspect (H/D), écart type relatif de la distribution en taille de type gaussienne (σ_D/D), distance interparticule (Λ). d_{part} ($=1/\Lambda^2$) est la densité de particules et écart_{Q(RBS)} est l'écart entre la quantité de matière déterminée par RBS et celle calculée à partir des paramètres de la simulation.

Les profils des mesures GISAXS à chaque palier de température sont présentés sur la figure 4.58, et l'évolution des paramètres morphologiques déterminés à partir des simulations est récapitulée dans le tableau 4.22. Pour cet échantillon, les nanoparticules sont plus petites que celles des échantillons précédents. Comme indiqué dans la méthodologie d'analyse des mesures GISAXS (cf. 3.5), les différents modèles de simulations (cœur-coquille, ségrégé $dH=0$, et allié) sont donc difficilement discernables.

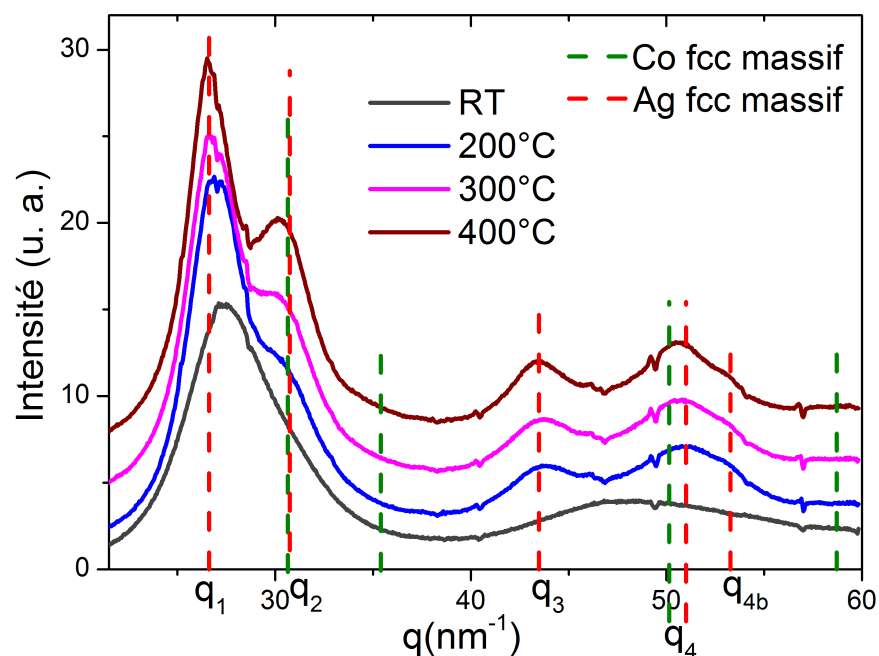


FIGURE 4.59 – Spectres GIWAXS des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ lors du recuit jusqu'à 400 ° C. Les lignes verticales discontinues indiquent les positions des réflexions de Bragg caractéristiques de l'Ag fcc (en rouge) et du Co fcc (en vert). Un offset est ajouté afin de rendre le graphique visible.

	q_1 (nm^{-1})	q_2 (nm^{-1})	q_3 (nm^{-1})	q_4 (nm^{-1})	q_{4b} (nm^{-1})
RT	27.38 (4.0)	31.09 (4.2)	45.65 (7.8)	51.42 (9.4)	-
200 ° C	26.95 (2.9)	30.37 (4.0)	43.73 (3.7)	51.10 (7.0)	-
300 ° C	26.80 (2.9)	30.37 (3.8)	43.71 (3.7)	51.07 (7.0)	-
400 ° C	26.61 (2.7)	30.31 (3.5)	43.52 (3.5)	50.50 (3.5)	53.29 (3.5)
contributions des métaux	Ag	Ag et Co	Ag	Ag et Co	Ag

Tableau 4.23 – Positions et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffusion aux grands angles au cours du recuit à 200 ° C et 300 ° C des nanoparticules ① $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$. Ces paramètres sont issus de la décomposition à l'aide de courbes lorentziennes des spectres GIWAXS. Les variations de la résolution Δq fonction de q pour l'acquisition des mesures GIWAXS à 7 keV induit un élargissement des pics à grand q (cf. 3.6.1.4).

Les spectres GIWAXS aux différentes températures présentés sur la figure 4.59 permettent de visualiser l'évolution structurale des nanoparticules au cours du recuit.

A la différence des trois échantillons précédents, les évolutions sur le Co sont plus difficiles à observer du fait de la plus forte composition en Ag (43%) et de la petite taille des domaines. Cependant, l'analyse de l'évolution en température indique que (Figure 4.59) :

- le pic de diffusion en q_1 caractéristique de l'Ag se décale et s'affine (Tableau 4.23) atteignant quasiment la valeur de l'Ag massif fcc, ce qui est caractéristique d'un vieillissement² très similaire à celui observé sur l'échantillon de nanoparticules monométalliques d'Ag donné comme référence (Figure 4.43).
- des contributions nouvelles en q_3 , q_4 , et q_{4b} émergent du fond à 200 ° C . Elles sont proches des positions caractéristiques des réflexions de Bragg de l'Ag massif fcc ((220), (311), et (222)) et sont significatives d'une transition vers un ordre cristallin de l'Ag.
- le pic de diffusion en q_2 devient de plus en plus marqué, ce pic contenant une contribution d'Ag qui semble évoluer davantage avec la température par rapport à celle de Co.

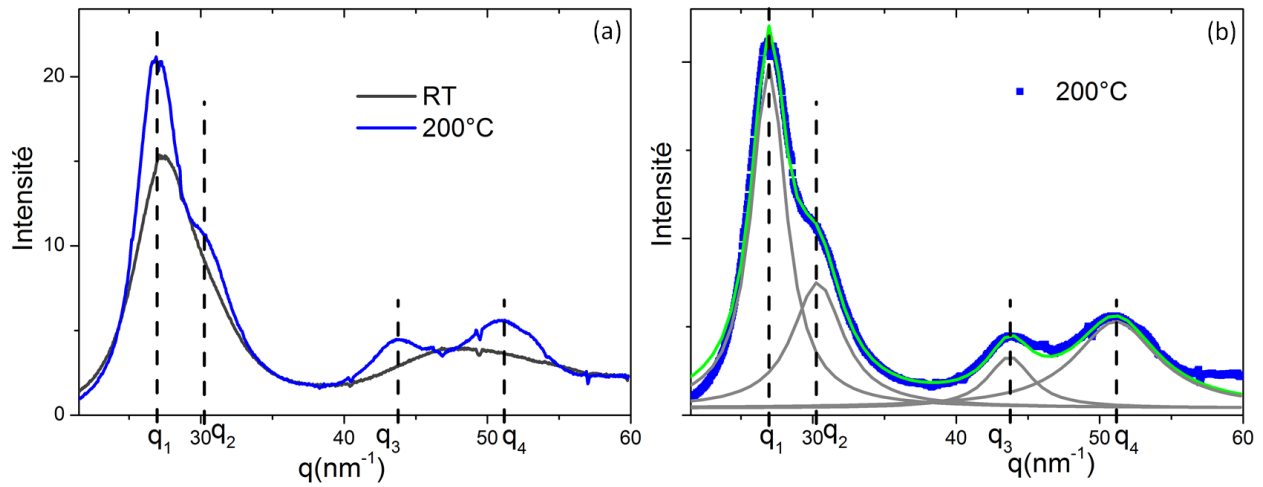


FIGURE 4.60 – (a) Spectres GIWAXS des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ à RT, et lors du recuit à 200 ° C. (b) Décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à 200 ° C. La somme des différentes lorentziennes (en gris) est représentée en vert.

La restructuration de l'Ag s'effectue à 200 ° C (Figure 4.60), puis à 400 ° C (Figure 4.62) révélant respectivement : d'abord une mise en ordre associée à la coalescence dynamique forte entre particules (Tableau 4.22), puis une réorganisation morphologique et structurale sans coalescence supplémentaire. A 300 ° C (figure 4.61), aucune variation d'intensité significative n'est observée pour les pics de diffusion de l'Ag (en q_1 , q_3 , et q_4), et leurs largeurs à mi-hauteur sont inchangées (Tableau 4.23). L'organisation structurale des domaines d'Ag n'évoluant pas, l'évolution du pic en q_2 est principalement attribuable aux atomes de Co. Comme la taille moyenne des particules à 300 ° C est comparable à celle à 200 ° C, les variations observées indiquent un réarrangement atomique des domaines de Co qui s'accroît à 400 ° C. Néanmoins, aucune autre contribution d'ordre supérieur de type fcc ou hcp n'est constatée.

2. Le terme de vieillissement est employé pour dénommer l'évolution des particules d'un état métastable vers un état d'équilibre au cours du temps [271]. Cette transition peut éventuellement être activée thermiquement.

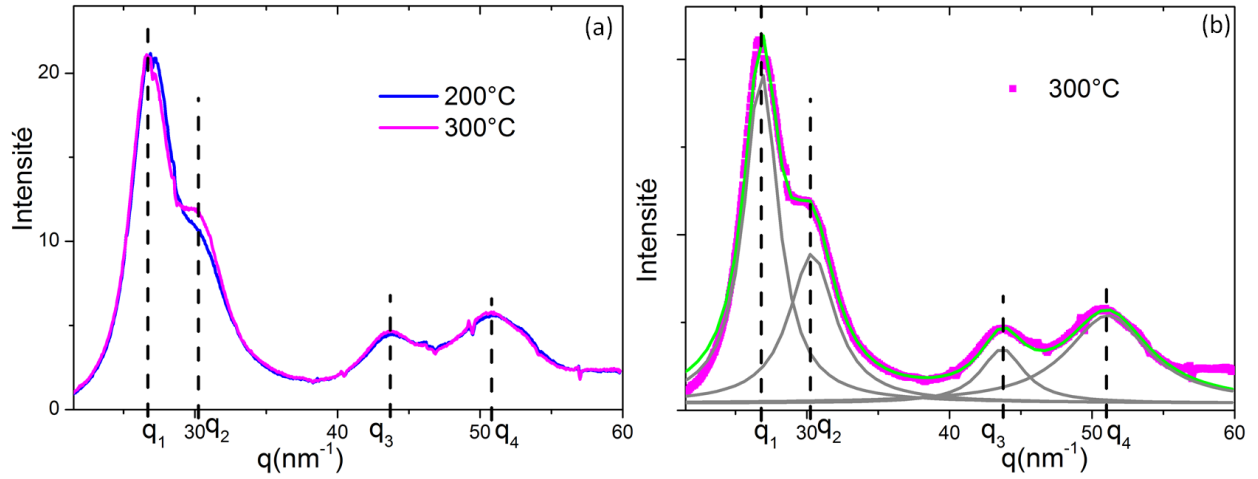


FIGURE 4.61 – Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ à 200 ° C et 300 ° C. (b) Décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à 300 ° C. La somme des différentes lorentziennes (en gris) est représentée en vert.

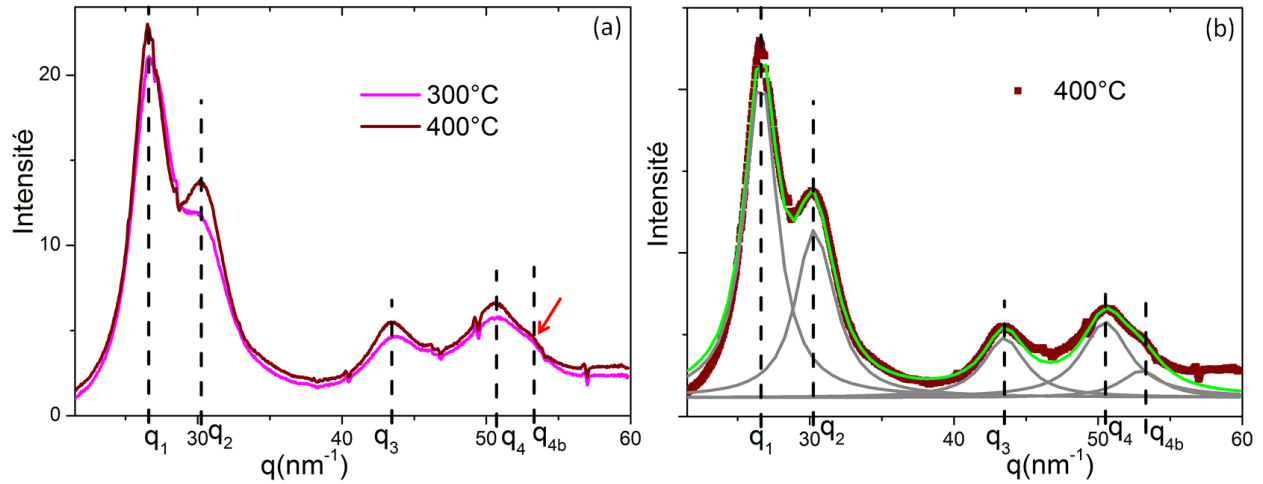


FIGURE 4.62 – (a) Comparaison des spectres GIWAXS des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ à 300 ° C et 400 ° C. (b) Décomposition en courbes lorentziennes du spectre GIWAXS à 400 ° C. La somme des différentes lorentziennes (en gris) est représentée en vert.

Les mesures de diffusion anormale au seuil K du Co confirment cette interprétation. En effet, les spectres A-GIWAXS à 200 ° C et à 400 ° C (Figure 4.63) indiquent clairement que les contributions en q_3 et q_4 correspondent uniquement à des contributions d'Ag pur. L'évolution de ces pics, combinée à celle du pic en q_1 , indiquent une restructuration des domaines d'Ag qui se stabilise lors du recuit à 300 ° C. En ce qui concerne les domaines de Co, une évolution très nette est mise en évidence entre 200 ° C et 400 ° C sur la position principale du Co en q_2 , ce qui est proche du comportement de l'échantillon de Co pur de référence (Figure 4.43 (a)).

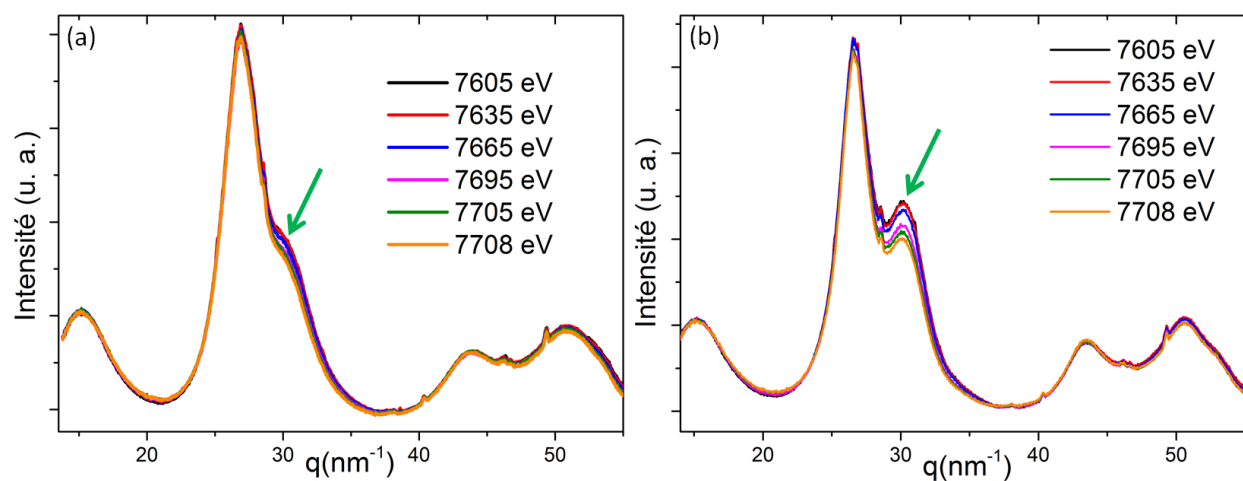


FIGURE 4.63 – Spectres A-GIWAXS à six énergies sous le seuil K du Co des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ lors du recuit (a) à 200 °C et (b) à 400 °C. Sur ces spectres A-GIWAXS le signal de diffusion du substrat n'est pas soustrait contrairement aux spectres GIWAXS.

Configuration chimique des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ lors du recuit jusqu'à 400 °C

Le recuit jusqu'à 400 °C des nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ de 2nm élaborées par dépôts successifs du Co puis de l'Ag entraîne la formation de nanoparticules plus grosses, d'une taille de l'ordre de 3.1 nm en raison des effets conjugués des processus de coalescence dynamique et de mûrissement d'Ostwald. Au cours du recuit, les nanoparticules $Ag_{0.4}/Co_{0.6}$ conservent une configuration chimique ségrégée, avec la présence de domaines monométalliques de Co et d'Ag, et une réorganisation des domaines d'Ag selon une structure fcc est observée. Les domaines de Co et d'Ag formés évoluent indépendamment l'un de l'autre.

4.3.4 Bilan : effet du recuit sur la configuration chimique des nanoparticules AgCo

Le recuit thermique des différents échantillons étudiés démontre que pour des nanoparticules AgCo de 2 à 4 nm à température ambiante, et quelle que soit la configuration chimique initiale, la mobilité atomique apportée par la température conduit à la formation de nanoparticules bimétalliques plus grosses par des effets de coalescence et de mûrissement d'Ostwald qui s'accompagnent de réorganisations structurales et d'une démixtion des métaux avec une coexistence de domaines monométalliques d'Ag et de Co sous forme de particule Janus ou éventuellement Janus-like entourée d'Ag lorsque la taille et la composition des particules le permettent. Néanmoins, il est possible que même dans le cas des particules Janus, l'Ag décore partiellement le domaine de Co en occupant certains sites de surface préférentiels [142],[270].

Pour les particules de configuration cœur-coquille (Co-Ag) ($20 \leq [\text{Ag}] \leq 30\%$) à température ambiante, la ségrégation de surface de l'Ag n'est pas maintenue au cours du recuit, et un regroupement des atomes d'Ag sous forme de domaines est observé. Pour les nanoparticules initialement Janus ou constituées de plusieurs domaines monométalliques d'Ag et de Co ($[\text{Ag}] \sim 40\%$), la séparation de phase des métaux persiste au cours du recuit. Alors qu'au cours de la croissance la composition en Ag des particules, couplée au mode de croissance, a un rôle certain sur l'état de ségrégation de l'argent, son rôle est moindre au cours du recuit. Pourtant, dans la littérature, les travaux théoriques mettent en évidence le rôle de la composition sur l'état de ségrégation de l'Ag en température. En particulier, pour des compositions en Ag inférieure à 60%, comme c'est le cas des échantillons étudiés, les simulations par dynamique moléculaire entre 450K et 650K (soit 175 ° C à 375 ° C) de I. Parsina et al. [136] sur des particules de petite taille ($< 2.5 \text{ nm}$), prévoient uniquement une ségrégation de surface de l'Ag sous la forme de particule cœur-coquille (Co-Ag). De plus, les études par dynamique moléculaire à 500K (225 ° C) de W. Qiang et al. [140] sur des particules de 2 nm n'indiquent pas non plus une démixtion des métaux de type Janus ou Janus-like pour les faibles compositions en Ag. Pour une composition en Ag de 40%, une configuration onion-like avec une couche superficielle d'Ag et un cœur d'Ag est observée, et pour des compositions plus faibles, le cœur de la particule se dépeuple en Ag et la configuration est de type cœur-coquille (Co-Ag).

Ces différences avec nos résultats peuvent provenir de plusieurs facteurs qui ne sont pas considérés dans le cas des calculs théoriques : l'effet de taille car les particules étudiées sont plus grosses (3 à 6.5 nm), l'effet de troncature sur le substrat et les interactions métal-support car les particules sont supportées, et enfin les processus de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. Expérimentalement, la configuration Janus a d'ailleurs été observée par C. Langlois et al. [78] pour le système AgCu, proche du système AgCo, après recuit à 550 ° C de nanoparticules de faibles compositions en Ag ($[\text{Ag}] \sim 35\%$). Les particules de 15 nm avant recuit, puis de 50 nm après recuit, évoluent d'une configuration chimique cœur-coquille (Cu-Ag) ou multi-domaines, vers une configuration Janus. La configuration Janus a aussi été observée par R. Sachan et al. pour des particules AgCo de 50 nm à 150 nm à l'équicomposition et sans avoir recours à un recuit des échantillons [151] (cf. 1.4, page 71). Dans le cas des nanoparticules AgCo étudiées dans ce travail de thèse, la configuration Janus est observée pour de plus petites tailles : dès 5 nm.

Finalement, la séparation de phase de l'Ag et du Co dans les nanoparticules AgCo après recuit à 300 ° C ou 400 ° C suggère que le coût énergétique associé à la formation de liaisons hétéroatomiques Ag-Co est plus fort que celui lié à la présence d'atomes de Co en surface des particules, malgré la plus forte énergie de surface du cobalt comparativement à l'Ag. De plus, les configurations chimiques Janus, ou multi-domaines monométalliques observées à RT pour les modes de dépôt Ag/Co et Ag&Co pour 40% d'Ag, et qui sont globalement stables en température, suggèrent que dans le cas

des dépôts Co/Ag, la migration des atomes de Co en subsurface ou au cœur des particules est un processus hors équilibre engendré par le mode de croissance.

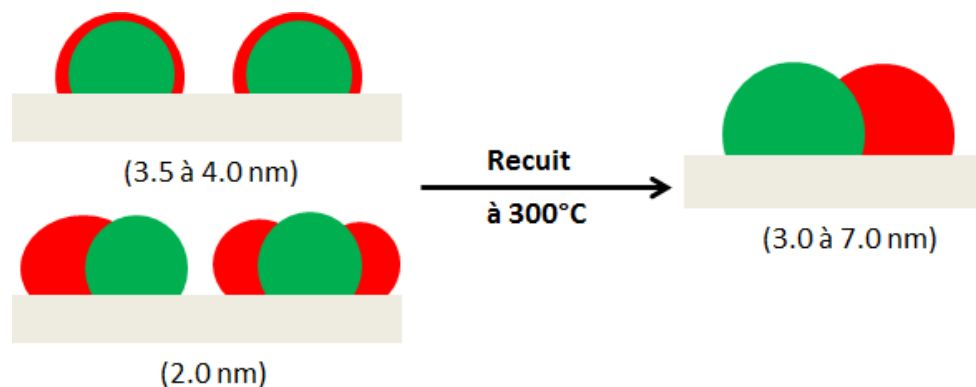


FIGURE 4.64 – Représentation schématique et synthétique des configurations chimiques les plus probables pour les nanoparticules AgCo après recuit à 300 ° C dans le cas des compositions et des tailles étudiées.

Conclusion et perspectives

Objectifs de l'étude :

Les objectifs principaux de ce travail de thèse étaient d'étudier :

- le rôle de l'effet de confinement à petite taille sur la morphologie, la structure, et l'état de mélange ou de ségrégation des métaux des nanoparticules AgCo supportées de 2 à 7 nm, alors que ce système bimétallique est totalement immiscible dans les matériaux massifs.
- les mécanismes de croissance et les blocages cinétiques éventuels qui influencent la configuration chimique des particules en fonction des modes de croissance.
- la stabilité ou l'instabilité de la structure et de la configuration chimique de ces nanoparticules AgCo lors de recuits, et d'éventuelles transitions activées thermiquement.

Méthode d'élaboration et méthodes d'analyses employées :

Pour ce faire, les nanoparticules étudiées ont été élaborées par voie physique à l'aide d'une méthode d'évaporation puis de condensation sous ultravide sur un substrat amorphe C/SiO₂/Si. Les très faibles vitesses de dépôts de cette méthode ($\sim 1.0 \cdot 10^{14}$ à $1.0 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻².h⁻¹) permettent au système de se relaxer et de limiter les blocages cinétiques afin de s'approcher des conditions d'équilibre thermodynamique, même si les effets de troncature du support sur les nanoparticules et les interactions métal-support peuvent néanmoins influencer la stabilité du système.

Afin d'étudier le rôle de la différence des énergies de surface de l'Ag et du Co et de l'énergie de paires hétéroatomiques moins négative par rapport à celles des paires homoatomiques [136] sur la ségrégation des métaux en croissance, différents modes de dépôts à température ambiante ont été réalisés : des dépôts simultanés et des dépôts successifs de l'Ag puis du Co, et aussi du Co puis de l'Ag.

Le suivi en temps réel au cours de la croissance des nanoparticules et de leur recuit thermique a été effectué par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en géométrie d'incidence rasante, aussi bien en condition non-anomale qu'en condition anomale, pour étudier les évolutions morphologiques, structurales, et de configuration chimique des agrégats AgCo supportés. La sélectivité chimique apportée par la diffusion anomale a fourni des informations supplémentaires sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux, qui ont permis de compléter, de conforter ou d'exclure des hypothèses établies à partir des mesures de diffusion des rayons X non-anomale. En théorie, les mesures de diffusion anomale permettent d'extraire l'ensemble des facteurs de structure partiels associés aux différents types de paires atomiques présentes dans les particules (Ag-Ag, Co-Co, et Ag-Co). Cependant, à ces petites tailles, les effets anomaux sont faibles et se conjuguent à de nombreux autres effets dépendants de l'énergie qui complexifient l'analyse quantitative des mesures. L'exploitation des résultats est très dépendante des conditions d'acquisition des données. Des réglages

expérimentaux spécifiques et une statistique de mesure élevée sont essentiels. De plus, une procédure d'analyse spécifique qui permet de dissocier les variations d'énergie liées à l'effet anomal des autres effets d'énergie dans les spectres A-GIWAXS est nécessaire, mais reste néanmoins difficile à maîtriser du fait des faibles quantités de matière étudiées, de la petite taille des objets, et de la forte différence des numéros atomiques de l'Ag et du Co. Il serait intéressant d'effectuer des mesures A-GIWAXS sur des nanoparticules bimétalliques bien connues avec différents contrastes en Z, différentes tailles, différentes configurations chimiques, et pour des seuils d'absorption X de plus haute énergie que celui du Co, afin d'évaluer les conditions à partir desquelles l'analyse quantitative des mesures A-GIWAXS est systématiquement satisfaisante.

Etant donné la taille des particules étudiées, il a donc été essentiel de confronter les résultats des mesures A-GIWAXS, GIWAXS et GISAXS à des simulations numériques et à d'autres méthodes d'analyse telles que les mesures TEM en mode conventionnel et l'imagerie HAADF, qui ont apporté des informations locales, à l'échelle d'une particule, sur la morphologie et sur l'état de mélange ou de ségrégation des métaux.

Résultats :

Les résultats de cette étude sur les nanoparticules AgCo de faibles compositions en Ag ($\leq 40\%$) ont démontré le rôle majeur de la composition et du mode de dépôt sur l'état de ségrégation des nanoparticules AgCo de 2 nm à 4 nm à température ambiante. Pour de très faibles compositions en Ag ($\leq 20\%$), l'Ag ségrège préférentiellement sous la forme d'une couche en surface d'un domaine de Co pour les dépôts simultanés des métaux et les dépôts successifs Ag puis Co. Pour une composition en Ag de l'ordre de 40%, l'Ag ségrège sous forme de domaines pour les dépôts simultanés et les dépôts successifs Co puis Ag, et une coexistence de domaines monométalliques d'Ag et de Co est observée dans les particules, soit sous forme de particules Janus, soit sous forme de particules multi-domaines. Dans le cas des dépôts successifs Ag puis Co, de fortes compositions en Ag ont pu être explorées en début de dépôt : elles indiquent que, pour ce mode de croissance, l'occupation de l'ensemble des sites de surface par l'Ag est maintenue même à de plus fortes compositions en raison de la présence d'un domaine d'argent déjà formé et de la migration des atomes de Co en subsurface ou au cœur de ces particules préformées.

Le recuit des différents échantillons a démontré que des effets de coalescence dynamique et de mûrissement d'Ostwald entraînent une augmentation de la taille des particules jusqu'à 7 nm. De plus, pour les particules présentant une ségrégation sous forme de domaines monométalliques juxtaposés d'Ag et de Co à température ambiante, cette configuration est préservée en température. Par contre, les particules qui avaient une configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag) évoluent, un regroupement des atomes d'Ag sous la forme de domaines est observé. L'ensemble des échantillons présente finalement une configuration chimique démixée de type Janus lors du recuit à 300 ° C, ou éventuellement Janus-like quand la taille et la composition des particules le permettent. Une mise en ordre et une réorganisation structurale de l'Ag selon une structure fcc est observée. Selon la taille des domaines de Co et la quantité d'Ag, la réorganisation du Co diffère. Pour une configuration chimique cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille complète, le cœur de Co, initialement contraint par l'Ag à température ambiante et d'une taille de 5 nm à 300 ° C, se réorganise selon une structure fcc. En revanche, pour une coquille d'Ag initialement incomplète à température ambiante, le recuit à 300 ° C, entraîne l'apparition de la phase hcp du Co si les domaines de Co ont une taille supérieure à environ 4 nm. Ces observations ont mis en évidence un phénomène de blocage cinétique dû à la présence d'une couche complète d'argent en surface. Enfin, pour la configuration Janus ou multidomaines à température ambiante, le recuit des nanoparticules Ag/Co entraîne seulement une légère réorganisation des domaines de Co initialement amorphes, mais aucune structure de type fcc ou

hcp n'est observée car les domaines de Co restent très petits (< 3 nm). Il serait alors opportun d'étudier le comportement en température de nanoparticules Ag/Co de plus grandes tailles. En effet, dans l'hypothèse où ces particules présenteraient aussi une configuration Janus ou multi-domaines monométalliques à température ambiante, et donc un cœur de Co faiblement contraint par l'Ag, il serait intéressant d'observer si la phase hcp du Co apparaîtrait aussi lors du recuit.

Comparaison avec les études ex-situ :

Ces résultats obtenus pour l'étude in-situ des nanoparticules AgCo peuvent être confrontés à certains résultats de thèse de Z. Kataya (2013) [26] pour des nanoparticules de 3.0 à 3.5 nm avec une composition en Ag de 30% et élaborées par dépôts simultanés et dépôts successifs de l'Ag (cœur Ih de 2.5 nm) puis du Co, qui ont été étudiées ex-situ après exposition à l'air. Pour ces deux types d'échantillons, les mesures GIWAXS et HRTEM indiquent la présence d'un domaine central d'Ag entouré d'îlots de Co métalliques et de Co oxydé (CoO). Contrairement aux échantillons étudiés in-situ, les échantillons exposés à l'air présentent alors une ségrégation du Co en surface d'un domaine d'Ag. Malgré la faible composition en Ag, l'Ag ne forme pas une couche mais un domaine. Pourtant, pour les échantillons étudiés in-situ, il a été montré que dans le cas du dépôt d'atomes de Co sur des cœurs d'Ag icosédriques de 1.5 nm à 3 nm, les atomes de Co ne restent pas en surface des cœurs d'Ag mais migrent soit en subsurface soit au cœur de la particule. Ces différents résultats suggèrent alors que l'affinité du Co avec les atomes d'oxygène conduit à une migration du cobalt vers la surface des nanoparticules lors de l'exposition à l'air, ce qui modifie la configuration chimique du système. Par conséquent, les nanoparticules Co/Ag et Ag&Co ($\leq 30\%$) qui présentent initialement une configuration cœur-coquille (Co-Ag) avec une coquille d'Ag d'une monocouche au maximum sous ultravide, évoluent vers une configuration avec un cœur d'Ag entouré d'îlots de Co partiellement oxydés après exposition à l'air. Une coquille d'Ag d'une monocouche n'est donc pas suffisante pour éviter l'oxydation des nanoparticules AgCo dans cette gamme de taille.

Perspectives :

Afin d'étudier le rôle de la composition sur l'état de ségrégation de l'Ag sous forme de couches ou sous forme de domaines pour les dépôts simultanés et pour le dépôt d'Ag sur des cœurs de Co, il serait nécessaire d'étendre l'étude à des compositions plus riches en Ag. L'influence de la taille des cœurs de Co sur l'état de ségrégation de l'Ag pour les dépôts Ag/Co pourrait être étudiée. Il serait aussi intéressant de réaliser des croissances en température afin d'étudier si la configuration Janus observée lors du recuit à 300 ° C pourrait être obtenue en croissance. Néanmoins, étant donné la différence des taux de nucléation de l'Ag et du Co ainsi que les processus de coalescence dynamique et de mûrissement d'Ostwald, il est difficile d'obtenir des populations de nanoparticules de taille comparable à celles à température ambiante, et de garantir une composition homogène pour l'ensemble des particules de l'échantillon, ou même la formation de particules bimétalliques dans le cas de dépôts successifs car la densité des particules élaborées en température est plus faible [26].

Enfin, le développement de méthodes numériques considérant les effets du support [272], les effets de la cinétique de dépôt et de la température est essentiel à la compréhension des processus de diffusion des particules sur le substrat, des mécanismes de croissance, et des évolutions morphologiques, structurales, et de configuration chimique en fonction de ces différents paramètres.

Annexes

Annexe A

Structures cristallographiques ordonnées

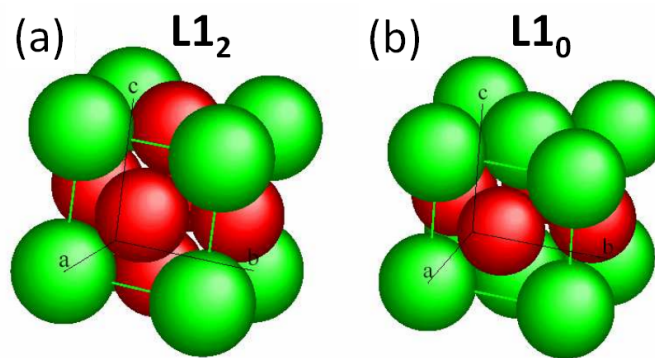


FIGURE A.1 – Structures cristallographiques basées sur une maille cristalline fcc et ordonnées chimiquement selon un arrangement de type (a) $L1_2$ et (b) $L1_0$ [15].

Annexe B

Corrections géométriques des mesures GIWAXS avec le détecteur ponctuel

Les surfaces des échantillons étudiés ont une dimension de 10 mm x 10 mm. En géométrie d'incidence rasante, la surface irradiée des échantillons est grande. L'intensité diffusée mesurée correspond alors à la diffusion d'un "bâtonnet" (figure B.1). Dans cette étude, la longueur du "bâtonnet" dans la direction "x" est égale à la longueur totale de l'échantillon (10 mm) car l'angle d'incidence est faible ($\mu \leq 0.2^\circ$), et la largeur dans la direction "y" dépend de la focalisation du faisceau qui est de l'ordre $100\mu\text{m}$. Bien que la position de l'échantillon soit inchangée pendant l'acquisition des mesures GIWAXS, l'angle solide de collection du détecteur varie au cours de son déplacement en fonction de l'angle de diffusion. Pour un détecteur ponctuel, selon la distance échantillon-détecteur et la surface de détection, la portion du "bâtonnet diffusant" vue par le détecteur peut évoluer avec l'angle de détection, et engendrer des variations de l'intensité collectée aux différents angles.

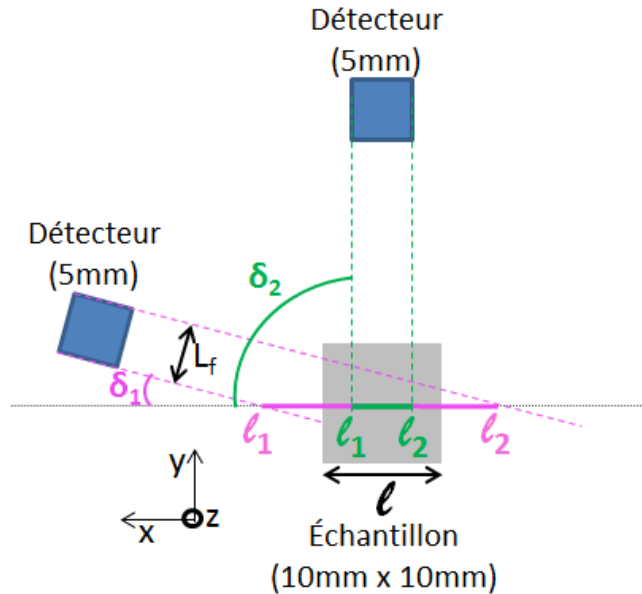


FIGURE B.1 – Représentation schématique de la configuration de la détection de l'intensité diffusée à l'aide d'un détecteur ponctuel au cours de son balayage selon l'angle δ parallèlement au plan de l'échantillon.

La figure B.1 indique par exemple la projection de la largeur des fentes (L_f) du détecteur ponctuel pour deux angles δ_1 et δ_2 ($\delta_1 < \delta_2$) sur la surface de l'échantillon. En δ_1 , la projection des fentes est plus large que la longueur de l'échantillon (trait rose) si bien que la totalité du bâtonnet diffusant est visible par le détecteur. C'est la taille de l'échantillon l qui limite la taille du bâtonnet lorsque $l < l_1 + l_2$. En δ_2 , seule une portion du bâtonnet diffusant est visible par le détecteur. La proportion de l'intensité diffusée qui est collectée en δ_1 est donc plus grande qu'en δ_2 .

L'intensité totale reçue par l'échantillon constitue l'intensité de référence, et un facteur correctif ($corr(\delta)$) permet de renormaliser l'intensité détectée par rapport à l'intensité de référence.

Corrections de l'intensité mesurée :

Afin de corriger ces effets géométriques sur les mesures GIWAXS, deux paramètres doivent être pris en compte :

1. Il s'agit d'abord de déterminer la proportion du bâtonnet diffusant qui est visible par le détecteur en fonction de l'angle de diffusion afin de déterminer la correction purement géométrique.
2. Il est ensuite intéressant de considérer l'inhomogénéité spatiale du faisceau qui illumine l'échantillon et d'ajouter cet effet à la correction géométrique. Il s'agit alors de déterminer l'intensité incidente reçue par la portion du bâtonnet diffusant qui est visible par le détecteur. L'intensité reçue dépend de la position de l'échantillon dans le faisceau, et elle est déterminée grâce à la mesure du profil d'intensité du faisceau.

1. Correction purement géométrique

Soit L_f la largeur des fentes du détecteur ponctuel, la projection des fentes L'_f ($= |l_1 - l_2|$) sur l'échantillon est fonction de l'angle δ et s'exprime (figure B.1) :

$$L'_f = \frac{L_f}{\sin(\delta)} \quad (\text{B.1})$$

et

$$l_{1,2} = \pm \frac{L_f}{2 \sin(\delta)} \quad (\text{B.2})$$

A chaque angle δ , il s'agit alors de comparer la longueur L'_f par rapport à la longueur de l'échantillon l :

- Si $L'_f \geq l$, le détecteur intercepte la totalité de l'intensité diffusée par le bâtonnet diffusant. Aucune correction n'est nécessaire, c'est à dire que le facteur de correction à appliquer est égal à 1.
- Si $L'_f < l$, seule une portion de l'intensité diffusée par l'échantillon est collectée par le détecteur. L'intensité mesurée est donc corrigée par le facteur géométrique $corr_{geo.}(\delta)$ tel que :

$$\frac{1}{corr_{geo.}(\delta)} = \frac{l \sin(\delta)}{L_f} \Rightarrow 0 < \frac{1}{corr_{geo.}(\delta)} < 1 \quad (\text{B.3})$$

La figure B.3 (a) représente l'évolution de $\frac{1}{corr_{geo.}(\delta)}$ (en vert) en fonction de l'angle δ , et permet de visualiser la chute de la portion du bâtonnet visible par le détecteur ponctuel à partir d'un angle de diffusion de l'ordre de 30° pour un angle d'incidence de 0.2° . Cet effet géométrique entraîne une atténuation de l'intensité mesurée qu'il est essentiel de corriger.

2. Inhomogénéité spatiale de l'intensité reçue par l'échantillon

La distribution spatiale de l'intensité du faisceau X sur l'échantillon dépend de la position de l'échantillon dans l'axe du faisceau. Lorsque l'échantillon est aligné au centre du faisceau dans la direction z qui est perpendiculaire au plan de la surface de l'échantillon, l'intersection de l'échantillon avec le faisceau est uniquement fonction de l'angle μ .

Le profil du faisceau $I_{profil}(z)$ dans la direction " z " est présenté sur la figure B.2 (b). Il est obtenu en effectuant la dérivée de la courbe d'intensité de la figure B.2 (a). Cette dernière est mesurée à l'aide du détecteur ponctuel positionné dans l'axe du faisceau direct au cours du balayage de l'échantillon dans la direction " z " de part et d'autre du faisceau. Les projections (l_1 et l_2) des extrémités de la largeur des fentes du détecteur ponctuel sur l'échantillon correspondent aux côtes z_1 et z_2 , la proportion de l'intensité interceptée par l'échantillon, et visible par le détecteur, serait l'aire hachurée en bleu clair B.2 (b). La relation entre $l_{1,2}$ et $z_{1,2}$ est :

$$z_{1,2} = l_{1,2} \sin(\mu) + z_0 \quad (\text{B.4})$$

où z_0 est la côte en " z " au centre du faisceau.

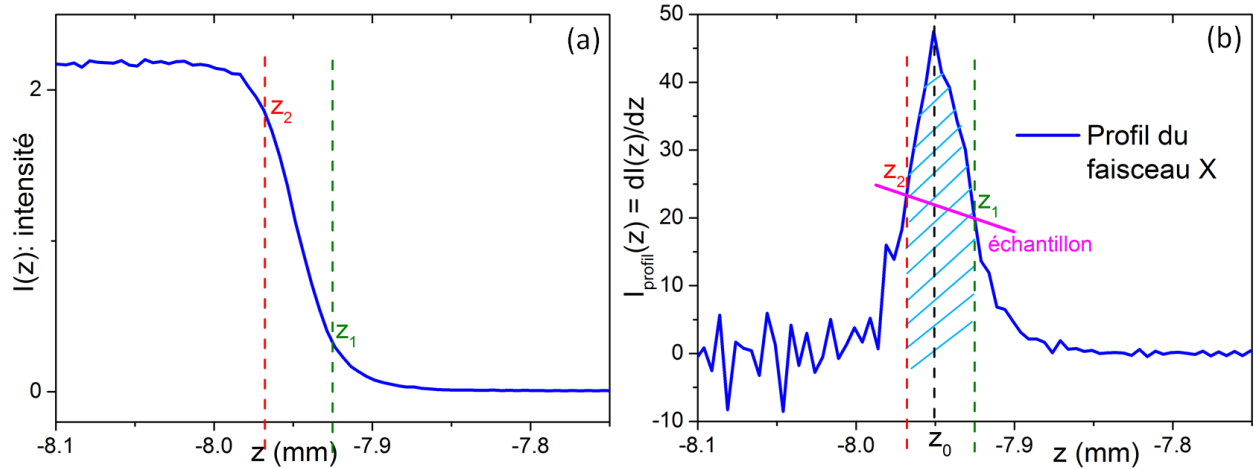


FIGURE B.2 – (a) Evolution de l'intensité collectée par le détecteur ponctuel dans l'axe du faisceau direct au cours du balayage en z de l'échantillon à travers le faisceau. (b) Profil du faisceau X dans la direction " z " obtenu à partir de la dérivée de la courbe (a).

Or, dans le cas des mesures GIWAXS, les projections l_1 et l_2 évoluent avec l'angle de balayage δ et par conséquent les côtes z_1 et z_2 aussi. Finalement, l'expression du facteur de correction avec l'angle de balayage δ du détecteur dans le plan parallèle à l'échantillon est la suivante :

$$\frac{1}{corr(\delta)} \propto \int_{z_1(\delta)}^{z_2(\delta)} I_{profil}(z) dz = [I(z_2) - I(z_1)] \quad (\text{B.5})$$

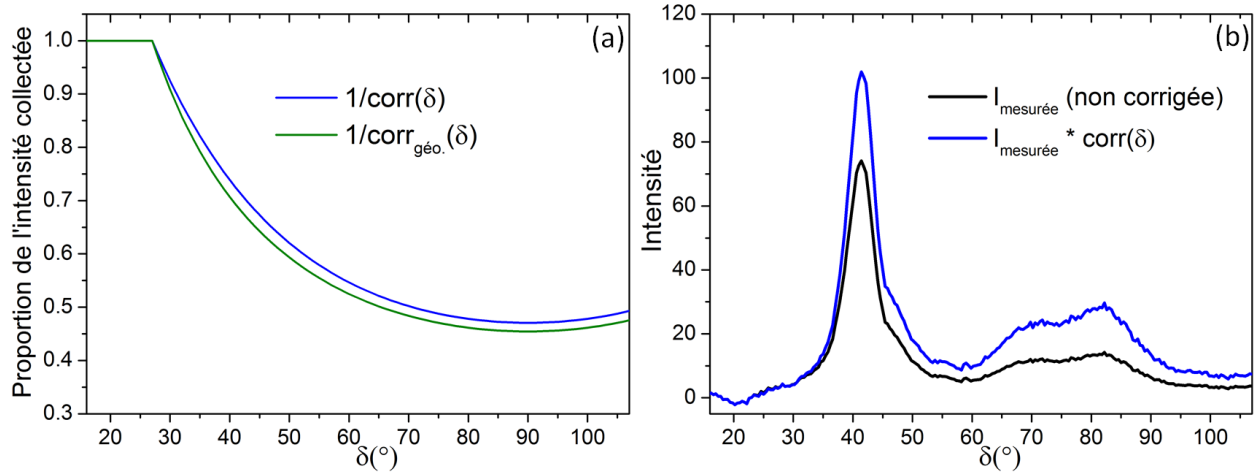


FIGURE B.3 – (a) Evolution de la proportion de l'intensité collectée par le détecteur ponctuel en fonction de l'angle de diffusion δ pour une surface de détection de 5 mm x 5 mm, et un angle d'incidence μ de 0.2° par rapport à la surface de l'échantillon de 10 mm x 10 mm, dans le cas d'un calcul purement géométrique (en vert) et en considérant la distribution spatiale de l'intensité reçue sur l'échantillon (en bleu). (b) Spectres GIWAXS corrigé (en bleu) et non corrigé (en noir) d'un échantillon de nanoparticules monométalliques d'Ag en fonction de l'angle de diffusion à 7.7 keV.

Au cours des mesures de diffusion aux grands angles, l'angle μ est fixe si bien que l'illumination de l'échantillon est inchangée. En revanche, au cours des mesures de réflectivité l'angle μ varie, il est donc nécessaire de calculer les variations de la distribution spatiale de l'intensité du faisceau X sur l'échantillon à chaque angle μ afin de corriger les mesures de l'intensité réfléchie.

La figure B.3 (a) représente l'évolution de $\frac{1}{corr(\delta)}$ (en bleu) en fonction de l'angle δ , et permet d'observer l'effet de la considération de l'inhomogénéité du faisceau par rapport à la correction purement géométrique (en vert). De plus, la figure B.3 (b) permet de quantifier l'effet des corrections apportées grâce au facteur $corr(\delta)$ sur les mesures GIWAXS à 7.7 keV d'un échantillon de nanoparticules monométalliques d'Ag d'une taille moyenne de 2.5 nm.

Lorsque les mesures sont réalisées à l'aide d'un détecteur bidimensionnel, la surface de détection peut être assez grande pour collecter l'intégralité de l'intensité diffusée par l'ensemble du bâtonnet, si bien que cette correction n'est alors pas nécessaire, cependant d'autres effets géométriques sont à considérer (cf. Annexe C).

Annexe C

Corrections géométriques des mesures GIWAXS avec le détecteur bidimensionnel

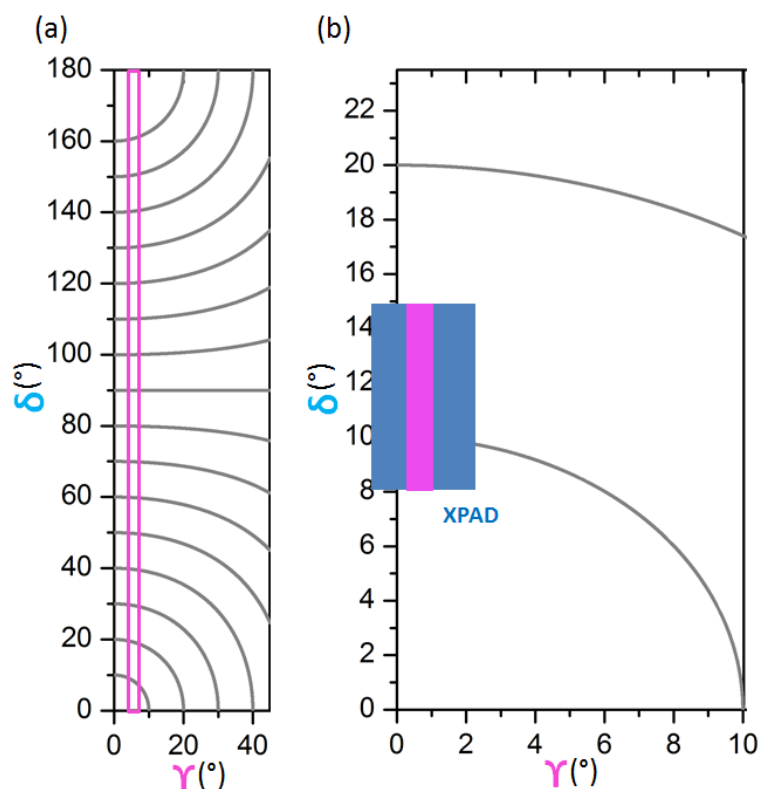


FIGURE C.1 – (a) Schéma d'un diagramme de Debye-Scherrer d'une diffusion de poudre. La bande rose, qui n'est pas à l'échelle, représente un profil selon l'angle δ . (b) Schéma du diagramme de Debye-Scherrer sur une gamme en angle δ et γ plus restreinte. Le détecteur bidimensionnel (XPAD S140) (rectangle bleu) utilisé pour certaines mesures de cette étude est représenté schématiquement et à l'échelle dans le cas d'une distance entre l'échantillon et le détecteur de 500 mm. Le bande rose symbolise la bande d'intégration qui est utilisée pour reconstruire un profil de l'intensité diffusée $I(\delta)$ à partir des images bidimensionnelles collectées. La largeur d'intégration est de 50 pixels telle que $0.2^\circ < \gamma < 1.0^\circ$.

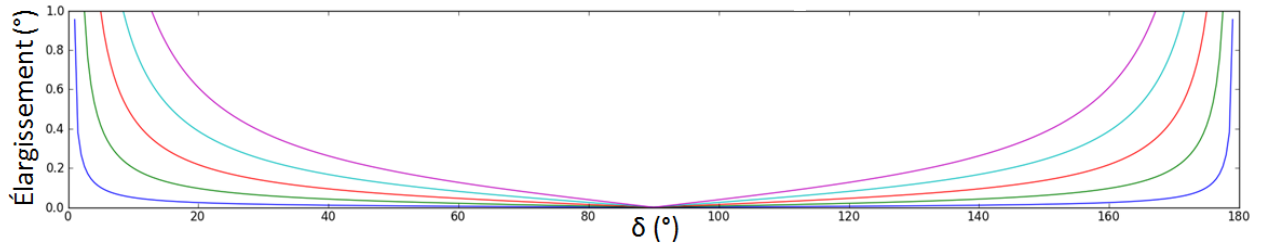


FIGURE C.3 – Élargissement des pics de diffusion en fonction de l'angle δ pour différentes largeurs de la bande d'intégration en γ : $\gamma = [0^\circ, 1^\circ]$ (bleu), $\gamma = [0^\circ, 2^\circ]$ (vert), $\gamma = [0^\circ, 3^\circ]$ (rouge), $\gamma = [0^\circ, 4^\circ]$ (cyan), $\gamma = [0^\circ, 5^\circ]$ (violet). La distance échantillon-détecteur est de 500 mm.

Pour une bande d'intégration en γ allant de 0 à 1° et une plage en δ comprise entre 20° et 110° (courbe bleue), l'élargissement maximum est obtenu à l'angle $\delta=20^\circ$ et est de l'ordre de 0.02° soit environ 0.027 nm^{-1} . Cet élargissement est négligeable (moins de 3%) par rapport à la largeur à mi-hauteur des pics de diffusion des nanoparticules qui est supérieure à 1 nm^{-1} . Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer des corrections.

Bibliographie

- [1] B.Hvolbaek, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2 :14–18, 2007.
- [2] C. W. Corti, R. J. Holliday, and D. T. Thompson. Progress towards the commercial application of gold catalysts. *Topics in Catalysis*, 44 :331–343, 2007.
- [3] S. Karmakar, S. Kumar, R. Rinaldiand, and G. Maruccio. Nano-electronics and spintronics with nanoparticles. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 292 :012002, 2011.
- [4] R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C. A. Rabito, H. H. Bengel, and L. Josephson. Ultrasmall superparamagnetic iron oxide : characterization of a new class of contrast agents for MR imaging. *Radiology*, 175 :489–493, 1990.
- [5] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :R167, 2003.
- [6] M. Négrier, J. Tuaillon, V. Dupuis, C. Tonon, and A. Perez. Magnetic properties of Co-Sm mixed-cluster assembled materials. *Nanostructured Materials*, 12 :303–306, 1999.
- [7] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicier, and V. Dupuis. Evidence of $L1_0$ chemical order in CoPt nanoclusters : Direct observation and magnetic signature. *Phys. Rev. B*, 77 :144411, 2008.
- [8] X. Lopez Lozano, C. Mottet, and H.-Ch. Weissker. Effect of alloying on the optical properties of Ag–Au nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 117 :3062–3068, 2013.
- [9] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Boyer. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Phys. Rew. B*, 67 :155409, 2003.
- [10] L. Yang, W. Luo, and G. Cheng. Graphene-supported Ag-based core–shell nanoparticles for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Appl. Mater. Inter.*, 5 :8231–8240, 2013.
- [11] H. Lu, H. Zhang, X. Yu, S. Zeng, K. T. Yong, and H. P. Ho. Seed-mediated plasmon-driven regrowth of silver nanodecahedrons (NDs). *Plasmonics*, 7 :167–173, 2012.
- [12] N. Tian, Z. Y. Zhou, N. F. Yu, L. Y. Wang, and S. G. Sun. Direct electrodeposition of tetrahexahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 :7580–7581, 2010.
- [13] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston. Nanoalloys : from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Reviews*, 108 :845–910, 2008.

- [14] M. Pellarin, I. Issa, C. Langlois, M. A. Lebeault, J. Ramade, J. Lermé, M. Broyer, and E. Cotancin. Plasmon spectroscopy and chemical structure of small bimetallic $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x$ clusters. *J. Phys. Chem. C*, 119 :5002–5012, 2015.
- [15] J. Penuelas. *Évolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2008.
- [16] S. J. L. Billinge and I. Levin. The problem with determining atomic structure at the nanoscale. *Science*, 316 :561–565, 2007.
- [17] M. Bowker, P. Stone, P. Morrall, R. Smith, R. Bennett, N. Perkins, R. Kvon, C. Pang, E. Fourre, and M. Hall. Model catalyst studies of the strong metal–support interaction : Surface structure identified by STM on Pd nanoparticles on TiO_2 (110). *J. Catal.*, 234 :172–181, 2005.
- [18] F. Tournus, K. Sato, T. Epicier, T. J. Konno, and V. Dupuis. Multi- $L1_0$ domain CoPt and FePt nanoparticles revealed by electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :055501, 2013.
- [19] M. G. Samant, G. Bergeret, G. Meitzner, and M. Boudart. Anomalous wide-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy of supported platinum-molybdenum bimetallic clusters. 1. experimental technique. *J. Phys. Chem.*, 92 :3542, 1988.
- [20] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, and H. C. N. Tolentino. Real-time icosahedral to fcc structure transition during CoPt nanoparticles formation. *EPJ Special Topics*, 167 :19–25, 2009.
- [21] Z. Qu, D. Chen, Y. Sun, and Y. Wang. High catalytic activity for formaldehyde oxidation of AgCo/APTES@MCM-41 prepared by two steps method. *Appl. Catal. A*, 487 :100–109, 2014.
- [22] R. Sachan, S. Yadavali, N. Shirato, H. Krishna, V. Ramos, G. Duscher, S. J. Pennycook, A. K. Gangopadhyay, H. Garcia, and R. Kalyanaraman. Self-organized bimetallic Ag–Co nanoparticles with tunable localized surface plasmons showing high environmental stability and sensitivity. *Nanotechnology*, 23 :275604, 2012.
- [23] J. Creuze, F. Berthier, and B. Legrand. *"Synthesis, Structure and Properties", in Nanoalloys*. Springer London, 2012.
- [24] M. Briki. *Etude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers l'établissement de diagrammes de phases à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2013.
- [25] H. Khelfane. *Etude des propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules bi, tri-métalliques de Co-(Pt/Ag) : alliage et cœur-coquille*. PhD thesis, Université A. Mira-Bejaia, 2012.
- [26] Z. Kataya. *Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2013.
- [27] A. Seyed-Razavi, I. K. Snook, and A. S. Barnard. Origin of nanomorphology : does a complete theory of nanoparticle evolution exist ? *J. Mater. Chem.*, 20 :416–421, 2010.
- [28] G. Wulff. *G. V. Zeitschrift für Kristallographie*, 34 :449, 1901.
- [29] L.D. Marks. Modified Wulff constructions for twinned particles. *J. Cryst. Growth*, 61 :556–566, 1983.

- [30] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters : energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :371–423, 2005.
- [31] T. Ling, L. Xie, J. Zhu, H. Yu, H. Ye, R. Yu, Z. Cheng, L. Liu, G. Yang, Z. Cheng, Y. Wang, and X. Ma. Icosahedral face-centered cubic Fe nanoparticles : facile synthesis and characterization with aberration-corrected TEM. *Nano Lett.*, 9 :1572–1576, 2009.
- [32] S. Rives, A. Catherinot, F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Videcoq, and R. Ferrando. Growth of Co isolated clusters in the gas phase : Experiment and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 77 :085407, 2008.
- [33] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, and R. Monot. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters : An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Phys. Rev. B*, 55 :7868–7881, 1997.
- [34] A. S. Barnard. A thermodynamic model for the shape and stability of twinned nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 110 :24498–24504, 2006.
- [35] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando. Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra. *Phys. Rev. B*, 63 :155408, 2001.
- [36] C. L. Kuo and P. Clancy. Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported gold nanoclusters. *J. Phys. Chem. B*, 109 :13743–13754, 2005.
- [37] J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, M. F. Denanot, T. Girardeau, J. P. Espinos, F. Yubero, and A.R Gonzalez-Elipe. Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si₃N₄ and BN layers. *J. Appl. Phys.*, 98 :114316, 2005.
- [38] S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, and F. Pailloux. Anisotropic optical properties of silver nanoparticle arrays on rippled dielectric surfaces produced by low-energy ion erosion. *Phys. Rev. B*, 80 :155434, 2009.
- [39] N. Witkowski, Y. Borensztein, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, and S. Rousset. Combined scanning tunneling microscopy and reflectance anisotropy spectroscopy study of self-organized anisotropic cobalt nanodots on a vicinal Au(111) surface. *Phys. Rev. B*, 70 :085408, 2004.
- [40] S. Giorgio, C.R. Henry, C. Chapon, and J.M. Penisson. Structure and morphology of small palladium particles (2–6 nm) supported on MgO micro-cubes. *J. Cryst. Growth*, 100 :254–260, 1990.
- [41] G. Renaud, A. Barbier, and O. Robach. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface : epitaxial site and interfacial distance. *Phys. Rev. B*, 60 :5872–5882, 1999.
- [42] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski. Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface. *Phys. Rev. B*, 65 :245411, 2002.
- [43] N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara. Interface structures of gold nanoparticles on TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.*, 102 :136105, 2009.
- [44] P. M. Ajayan and L. D. Marks. Quasimelting and phases of small particles. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :585–587, 1988.
- [45] J. P. K. Doye and F. Calvo. Entropic effects on the size dependence of cluster structure. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3570–3573, 2001.

- [46] S. Lu, J. Zhang, and H. Duan. Melting behaviors of Co_N ($N=13, 14, 38, 55, 56$) clusters. *Chem. Phys.*, 363 :7–12, 2009.
- [47] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee. Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 76 :014429, 2007.
- [48] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, and G. Tréglia. Modeling free and supported metallic nanoclusters : structure and dynamics. *Phase Transitions*, 77 :101–113, 2004.
- [49] P. Pawlow. Melting point dependence on the surface energy of a solid body. *Phys. Chem*, 65 :545–548, 1909.
- [50] Q. Jiang, S. Zhang, and M. Zhao. Size-dependent melting point of noble metals. *Mater. Chem. Phys.*, 82 :225–227, 2003.
- [51] Q. Jiang, H.Y. Tong, D.T. Hsu, K. Okuyama, and F.G. Shi. Thermal stability of crystalline thin films. *Thin Solid Films*, 312 :357–361, 1998.
- [52] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, and D. Meisel. Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles. *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 :2312–2317, 2002.
- [53] W.H. Qi and M.P. Wang. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 88 :280 – 284, 2004.
- [54] K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems. *Phys. Rev. A*, 66 :013208, 2002.
- [55] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, and Y.Li. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :10652–10660, 2011.
- [56] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C. A. Helm, and R. Hippler. Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters. *EPJ D*, 37 :409–415, 2006.
- [57] K. Koga, T. Ikeshoji, and K. Sugawara. Size- and temperature-dependent structural transitions in gold nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :115507, 2004.
- [58] S. Rohart, Y. Girard, Y. Nahas, V. Repain, G. Rodary, A. Tejada, and S. Rousset. Growth of iron on gold (788) vicinal surface : From nanodots to step flow. *Surf. Sci.*, 602 :28 – 36, 2008.
- [59] P. W. Voorhees. The theory of Ostwald ripening. *J. Stat. Phys.*, 38 :231–252, 1985.
- [60] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, and A. Loiseau. A TEM in situ experiment as a guideline for the synthesis of as-grown ordered CoPt nanoparticles. *Nanotechnology*, 18 :375301, 2007.
- [61] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, and C. Mottet. Controlling structure and morphology of CoPt nanoparticles through dynamical or static coalescence effects. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :115502, 2008.
- [62] D. Alloyeau, G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau, and C. Ricolleau. Ostwald ripening in nanoalloys : When thermodynamics drives a size-dependent particle composition. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :255901, 2010.

- [63] M. A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L. F. Allard, and P. J. Ferreira. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles : in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM. *Nanotechnology*, 21 :025701, 2010.
- [64] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando. Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :105503, 2004.
- [65] D. Bochicchio, R. Ferrando, R. Novakovic, E. Panizon, and G. Rossi. Chemical ordering in magic-size Ag-Pd nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :26478–26484, 2014.
- [66] C. Srivastava, S. Chithra, K.D. Malviya, S.K. Sinha, and K. Chattopadhyay. Size dependent microstructure for Ag–Ni nanoparticles. *Acta Mater.*, 59 :6501–6509, 2011.
- [67] M. Nakanishi, H. Takatani, Y. Kobayashi, F. Hori, R. Taniguchi, A. Iwase, and R. Oshima. Characterization of binary gold/platinum nanoparticles prepared by sonochemistry technique. *Appl. Surf. Sci.*, 241 :209–212, 2005.
- [68] P. Prieto, V. Nistor, K. Nouneh, M. Oyama, M. Abd-Lefdil, and R. Diaz. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Appl. Surf. Sci.*, 258 :8807–8813, 2012.
- [69] J. Tuillon-Combes, E. Bernstein, O. Boisson, and P. Mélinon. Monitoring the core shell structure in bimetallic clusters : the case of CoAg. *Chem. Phys. Lett.*, 564 :65–68, 2013.
- [70] M. Singleton and P. Nash . The AgNi (Silver-Nickel) system. *J. Phase Equilib.*, 8 :119–121, 1987.
- [71] P. R. Subramanian and J. H. Perepezko. The Ag-Cu (Silver-Copper) system. *J. Phase Equilib.*, 14 :62–75, 1993.
- [72] D. Bochicchio and R. Ferrando. Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 87 :165435, 2013.
- [73] F. Baletto, C. Mottet, A. Rapallo, G. Rossi, and R. Ferrando. Growth and energetic stability of AgNi core-shell clusters. *Surf. Sci.*, 566 :192–196, 2004.
- [74] F. Baletto and R. Ferrando. Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 66 :155420, 2002.
- [75] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando. Growth of three-shell onion-like bimetallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :135504, 2003.
- [76] Z. Zhang, T. M. Nenoff, K. Leung, S. R. Ferreira, J. Y. Huang, D. T. Berry, P. P. Provencio, and R. Stumpf. Room-temperature synthesis of AgNi and PdNi alloy nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 114 :14309–14318, 2010.
- [77] K. D. Malviya and K. Chattopadhyay. Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag–Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium. *J. Phys. Chem. C*, 118 :13228–13237, 2014.
- [78] C. Langlois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando, and C. Ricolleau. Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. *Nanoscale*, 4 :3381–3388, 2012.
- [79] I. Karakaya and W. T. Thompson. The Ag- Pd (Silver-Palladium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 9 :237–243, 1988.

- [80] H. Okamoto and T. B. Massalski. The AuPt (Gold-Platinum) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 6 :46–56, 1985.
- [81] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollar. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411 :186–202, 1998.
- [82] L. Deng, W. Hu, H. Deng, and S. Xiao. Surface segregation and structural features of bimetallic Au–Pt nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 114 :11026–11032, 2010.
- [83] M. M. Mariscal, S. A. Dassie, and E. P. M. Leiva. Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions. *J. Chem. Phys.*, 123 :184505, 2005.
- [84] J. Tang, L. Deng, H. Deng, S. Xiao, X. Zhang, and W. Hu. Surface segregation and chemical ordering patterns of Ag–Pd nanoalloys : energetic factors, nanoscale effects, and catalytic implication. *J. Phys. Chem. C*, 118 :27850–27860, 2014.
- [85] F. R. Negreiros, G. Barcaro, Z. Kuntova, G. Rossi, R. Ferrando, and A. Fortunelli. Structures of AgPd nanoclusters adsorbed on MgO(100) : a computational study. *Surf. Sci.*, 605 :483–488, 2011.
- [86] S. Zhang, O. Metin, D. Su, and S. Sun. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles and their superior catalysis for the dehydrogenation of formic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 :3681–3684, 2013.
- [87] H. Rong, S. Cai, Z. Niu, and Y. Li. Composition-dependent catalytic activity of bimetallic nanocrystals : AgPd-catalyzed hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *ACS Catalysis*, 3 :1560–1563, 2013.
- [88] J. Xu, T. Zhao, Z. Liang, and L. Zhu. Facile preparation of AuPt alloy nanoparticles from organometallic complex precursor. *Chem. Mater.*, 20 :1688–1690, 2008.
- [89] J. A. Adekoya, E. O. Dare, M. A. Mesubi, A. A. Nejo, H. C. Swart, and N. Revaprasadu. Synthesis of polyol based Ag/Pd nanocomposites for applications in catalysis. *Results in Physics*, 4 :12–9, 2014.
- [90] B. N. Wanjala, J. Luo, R. Loukrakpam, B. Fang, D. Mott, P. N. Njoki, M. Engelhard, H. R. Naslund, J. K. Wu, L. Wang, O. Malis, and C. J. Zhong. Nanoscale alloying, phase-segregation, and core–shell evolution of gold–platinum nanoparticles and their electrocatalytic effect on oxygen reduction reaction. *Chem. Mater.*, 22 :4282–4294, 2010.
- [91] Y. Nose, A. Kushida, T. Ikeda, H. Nakajima, K. Tanaka, and H. Numakura. Re-examination of phase diagram of Fe–Pt system. *Mater. Trans.*, 44 :2723–2731, 2003.
- [92] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, and M. C. Cadeville. Magnetic properties and chemical ordering in Co–Pt. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 21 :L1091, 1988.
- [93] M. E. Gruner, G. Rollmann, P. Entel, and M. Farle. Multiply twinned morphologies of FePt and CoPt nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :087203, 2008.
- [94] R. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, M. Acet, S. Mejia-Rosales, E. Perez-Tijerina, M. J. Yacaman, and C. Kisielowski. FePt icosahedra with magnetic cores and catalytic shells. *J. Phys. Chem. C*, 113 :4395–4400, 2009.
- [95] A. Demortière and C. Petit. CoPt magnetic nanocrystals in the A1/L1₀ transformation. *J. Appl. Phys.*, 109 :084344, 2011.

- [96] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, and V. Dupuis. Structure and order in CoPt-type nanoalloys : From thin films to supported clusters. *Surf. Sci. Rep.*, 70 :188–258, 2015.
- [97] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy, and A. Loiseau. Size and shape effects on the order–disorder phase transition in CoPt nanoparticles. *Nature materials*, 8 :940–946, 2009.
- [98] Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono. Size dependence of ordering in FePt nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 95 :2690–2696, 2004.
- [99] T. Nishizawa and K. Ishida Tohoku. The Co (cobalt) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 4 :387, 1983.
- [100] G. Li, T. Liu, Q. Wang, Y. Zhang, Y. Cao, J. Du, and J. He. Size effect on the frozen structures of Co clusters. *Mater. Lett.*, 69 :63–65, 2012.
- [101] J. L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, and A. Vega. Structure and magnetism of cobalt clusters. *Phys. Rev. B*, 67 :174413, 2003.
- [102] Q. M. Ma, Y. Liu, Z. Xie, and J. Wang. Ab initio study of geometries and magnetic properties of small Co clusters. 29 :163, 2006.
- [103] M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, and A. Perez. Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 217 :349 – 356, 1994.
- [104] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield. Magnetic properties of free cobalt clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :3052–3055, 1991.
- [105] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, and F. La Rizza. Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation. *EPJ D*, 24 :287–290, 2003.
- [106] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. A. Koch, and J. Th. M. De Hosson. Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing. *J. Appl. Phys.*, 99 :024307, 2006.
- [107] L. G. Jacobsohn, M. E. Hawley, D. W. Cooke, M. F. Hundley, J. D. Thompson, R. K. Schulze, and M. Nastasi. Synthesis of cobalt nanoparticles by ion implantation and effects of postimplantation annealing. *J. Appl. Phys.*, 96 :4444–4450, 2004.
- [108] H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani, and K. Fukamichi. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles. *J. Appl. Phys.*, 81 :1858–1862, 1997.
- [109] W. Gong, H. Li, Z. Zhao, and J. Chen. Ultrafine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals. *J. Appl. Phys.*, 69 :5119–5121, 1991.
- [110] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos. Colloidal nanocrystal shape and size control : the case of Cobalt. *Science*, 291 :2115–2117, 2001.
- [111] T. Liu, M. Zhu, H. Shen, C. Qin, and Y. Cao. The influences of dealloying temperature and time on the morphology, structure, and magnetic properties of porous Co nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 15 :1476, 2013.

- [112] F. Dassenoy, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret. Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers - from a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. *J. Chem. Phys.*, 112 :8137–8145, 2000.
- [113] Y. Song, H. Modrow, L. L. Henry, K. S. Cheng, E. E. Doomes, V. Palshin, J. Hormes, and C. S. S. R. Kumar. Microfluidic synthesis of cobalt nanoparticles. *Chem. Mater.*, 18 :2817–2827, 2006.
- [114] M. Staniuk, O. Hirsch, N. Kränzlin, R. Böhlen, W. van Beek, P. M. Abdala, and D. Koziej. Puzzling mechanism behind a simple synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles : in situ synchrotron x-ray absorption and diffraction studies. *Chem. Mater.*, 26 :2086–2094, 2014.
- [115] S. Sun and C. B. Murray. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. *J. Appl. Phys.*, 85 :4325–4330, 1999.
- [116] Y. Song, L. L. Henry, and W. Yang. Stable amorphous cobalt nanoparticles formed by an in situ rapidly cooling microfluidic process. *Langmuir*, 25 :10209–10217, 2009.
- [117] J. Legrand, C. Petit, D. Bazin, and M. P. Pileni. Collective effect on magnetic properties of 2D superlattices of nanosized cobalt particles. *Appl. Surf. Sci.*, 164 :186 – 192, 2000.
- [118] C. Tamuly, M. Hazarika, M. Bordoloi, and M. R. Das. Photocatalytic activity of Ag nanoparticles synthesized by using Piper pedicellatum C.DC fruits. *Mater. Lett.*, 102–103 :1–4, 2013.
- [119] D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears. Ab initio calculations of Ru, Pd, and Ag cluster structure with 55, 135, and 140 atoms. *J. Chem. Phys.*, 106 :1856–1862, 1997.
- [120] Z. Tian, R. Liu, P. Peng, Z. Hou, H. Liu, C. Zheng, K. Dong, and A. Yu. Freezing structures of free silver nanodroplets : a molecular dynamics simulation study. *Phys. Lett. A.*, 373 :1667–1671, 2009.
- [121] Z. Tian, R. Liu, H. Liu, C. Zheng, Z. Hou, and P. Peng. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :3705 – 3712, 2008.
- [122] I. Lobato, J. Rojas, C. V. Landauro, and J. Torres. Atomic and electronic structure transformations of silver nanoparticles under rapid cooling conditions. *J. Phys. Condens. Matter.*, 21 :055301, 2009.
- [123] A. Volk, P. Thaler, M. Kochand E. Fisslthaler, W. Grogger, and W. E. Ernst. High resolution electron microscopy of Ag-clusters in crystalline and non-crystalline morphologies grown inside superfluid helium nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 138 :214312, 2013.
- [124] Y. Sun, S. K. Gray, and S. Peng. Surface chemistry : a non-negligible parameter in determining optical properties of small colloidal metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :11814–11826, 2011.
- [125] Q. Zhang, X. Jianping, J. Yang, and J. Y. Lee. Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles : size control strategy and superlattice formation. *ACS Nano*, 3 :139–148, 2009.
- [126] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando. Reentrant morphology transition in the growth of free silver nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5544–5547, 2000.
- [127] M. A. Garcia-Pinilla, D. Ferrer, S. Mejia-Rosales, and E. Perez-Tijerina. Size-selected Ag nanoparticles with five-fold symmetry. *Nanoscale Res. Lett.*, 4 :896–902, 2009.

- [128] S. Carturan, A. Quaranta, M. Bonafini, A. Vomiero, G. Maggioni, G. Mattei, C. de Julián Fernández, M. Bersani, P. Mazzoldi, and G. Della Mea. Formation of silver nanoclusters in transparent polyimides by Ag-K ion-exchange process. *EPJ D*, 42 :243–251, 2007.
- [129] G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, R. Polloni, F. D’Acapito, S. Colonna, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, C. Sada, A. Quaranta, and A. Longo. Silver nanocluster formation in ion-exchanged glasses by annealing, ion beam and laser beam irradiation : An EXAFS study. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 200 :185–190, 2003.
- [130] Y. Sun, S. K. Gray, and S. Peng. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions : empirical rules for nucleation engineering. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :2497–2511, 2013.
- [131] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16 :2346–2353, 2005.
- [132] Y. Gao, P. Jiang, L. Song, J.X. Wang, L.F. Liu, D.F. Liu, Y.J. Xiang, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, S.D. Luo, W.Y. Zhou, and S.S. Xie. Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction. *J. Cryst. Growth*, 289 :376 – 380, 2006.
- [133] T. Yonezawa, S. Arai, H. Takeuchi, T. Kamino, and K. Kuroda. Preparation of naked silver nanoparticles in a TEM column and direct in situ observation of their structural changes at high temperature. *Chem. Phys. Lett.*, 537 :65–68, 2012.
- [134] S. A. Little, T. Begou, R. W. Collins, and S. Marsillac. Optical detection of melting point depression for silver nanoparticles via in situ real time spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 100 :051107, 2012.
- [135] I. Karakaya and W. T. Thomson. The Ag-Co (Silver-Cobalt) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7 :259–263, 1986.
- [136] I. Parsina and F. Baletto. Tailoring the structural motif of AgCo nanoalloys : core/shell versus Janus-like. *J. Phys. Chem. C*, 114 :1504–1511, 2010.
- [137] Ag fcc : JCPDS card 070483, Co fcc : JCPDS card 150806.
- [138] F. Dorfbauer, T. Schrefl, M. Kirschner, G. Hrkac, D. Suess, O. Ertl, and J. Fidler. Nanostructure calculations of CoAg core-shell clusters. *J. Appl. Phys.*, 99 :08G706, 2006.
- [139] X. Xu-Yang. Hcp-icosahedron structural transformation induced by the change in Ag concentration during the freezing of (CoAg)₅₆₁ clusters. *Chin. Phys. B*, 21 :046102, 2012.
- [140] W. Qiang, L. Guo-Jian, L. Dong-Gang, L. Xiao, and H. Ji-Cheng. Evolution of three-shell onion-like and core-shell structures in (AgCo)₂₀₁ bimetallic clusters. *Chin. Phys. Soc.*, 18 :1843–1849, 2009.
- [141] T. Van Hoof and M. Hou. Structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 72 :115434, 2005.
- [142] T. Van Hoof and M. Hou. Atomic scale models of Co-Ag mixed nanoclusters at thermodynamic equilibrium. *Eur. Phys. J.*, 29 :33–38, 2004.
- [143] K. Laasonen, E. Panizon, D. Boichichio, and R. Ferrando. Competition between icosahedral motifs on AgCu, AgNi, and AgCo nanoalloys : a combined atomistic-DFT study. *Phys. Rev. C*, 117 :26405–26413, 2013.

- [144] Z. Kuntová, G. Rossi, and R. Ferrando. Melting of core-shell AgNi and AgCo nanoclusters studied via molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 77 :205431, 2008.
- [145] J. Tuaillon-Combes, O. Boisson, E. Bernstein, G. Guiraud, A. Gerber, A. Milner, P. Melinon, and A. Perez. Extraordinary Hall effect and X-ray photoemission studies of two dimensional films of magnetic nanoclusters. *Appl. Surf. Sci.*, 226 :321–326, 2004.
- [146] J. Bansmann, L. Lu, V. Senz, A. Bettac, M. Getzlaff, and K. H. Meiwes-Broer. Structure and magnetism of self-organized Co islands. *EPJ D*, 9 :461–466, 1999.
- [147] A. Perez, V. Dupuis, J. Tuaillon-Combes, L. Bardotti, B. Prevel, E. Bernstein, P. Mélinon, L. Favre, A. Hannour, and M. Jamet. Functionalized cluster-assembled magnetic nanostructures for applications to high integration-density devices. *Adv. Eng. Mater.*, 7 :475–485, 2005.
- [148] L. Favre, S. Stanesco, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Mélinon, and A. Perez. Nanostructured thin films from mixed magnetic Co-Ag clusters. *Appl. Surf. Sci.*, 226 :265–270, 2004.
- [149] J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaillon, and Y. Xie. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters. *Surface Science Reports*, 56 :189–275, 2005.
- [150] V. Favre-Nicolin. *Développement de la Diffraction Anomale Dispersive, Application à l'étude de Structures Modulées Inorganiques et de Macromolécules Biologiques*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 1999.
- [151] R. Sachan, A. Malasi, S. Yadavali, B. Griffey, J. Dunlap, G. Duscher, and R. Kalyanaraman. Laser-induced self-assembled nanostructures on electron-transparent substrates. *Part. Part. Syst. Charact.*, 32 :476–482, 2015.
- [152] J. Garcia, E. Vallés, and E. Gómez. Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 12 :2189–2199, 2010.
- [153] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, and M. Giersig. Synthesis and structure of colloidal bimetallic nanocrystals : the non-alloying system Ag/Co. *Nano Lett.*, 2 :621–624, 2002.
- [154] J. I. Park and J. J. Cheon. Synthesis of “solid solution” and “core-shell” type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions. *ACS*, 123 :5743–5746, 2001.
- [155] B. Kalska-Szostko, M. Hilgendorff, M. Giersing, and Fumagalli. Co_x-Ag_{1-x} core-shell nanoparticles : magnetic and magneto-optical studies. *Appl. Phys. A*, 111 :853–859, 2013.
- [156] O. Crisan, M. Angelakeris, K. Simeonidis, Th. Kehagias, Ph. Komninou, M. Giersig, and N.K. Flevaris. Structure effects on the magnetism of AgCo nanoparticles. *Acta Mater.*, 54 :5251–5260, 2006.
- [157] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. *Science*, 265 :1682–1684, 1994.
- [158] I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 168 :64–84, 1997.
- [159] A. H. Morrish. *The physical principles of magnetism*. J. Wiley and sons Inc, 1965.
- [160] C. Kittel. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.*, 21 :541–583, 1949.

- [161] C. Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70 :965, 1946.
- [162] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416 :301–304, 2002.
- [163] V. Dupuis, L. Favre, S. Stanescu, J. Tuillon-Combes, E. Bernstein, and A. Perez. Magnetic assembled nanostructures from pure and mixed Co-based clusters. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :S2231, 2004.
- [164] O. Crisan, M. Angelakeris, M. Noguès, T. Kehagias, Ph. Komninou, N. Sobal, M. Giersig, and N.K. Flevaris. Correlation of structure and magnetism of AgCo nanoparticle arrays. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272–276 :1253–1254, 2004.
- [165] S. Numazawa, M. Ranjan, K. H. Heinig, S. Facsko, and R. Smith. Ordered Ag nanocluster structures by vapor deposition on pre-patterned SiO₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 23 :222203, 2011.
- [166] M. Ranjan, S. Facsko, M. Fritzsche, and S. Mukherjee. Plasmon resonance tuning in Ag nanoparticles arrays grown on ripple patterned templates. *Microelectron. Eng.*, 102 :44–47, 2013.
- [167] H. Cui, S. Pillai, P. Campbell, and M. Green. A novel silver nanoparticle assisted texture as broadband antireflection coating for solar cell applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 109 :233–239, 2013.
- [168] C. Tamuly, M. Hazarika, M. Bordoloi, and M. R. Das. Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. *J. Opt.*, 15 :035005, 2013.
- [169] L. Zhang. Self-assembly Ag nanoparticle monolayer film as SERS substrate for pesticide detection. *Appl. Surf. Sci.*, 270 :292–294, 2013.
- [170] J. Song, L. Xu, R. Xing, W. Qin, Q. Dai, and H. Song. Ag nanoparticles coated NiO nanowires hierarchical nanocomposites electrode for nonenzymatic glucose biosensing. *Sens. Actuators, B*, 182 :675 – 681, 2013.
- [171] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, M. de Frutos, N. Kebaili, J. Le Roux, A. Masson, and B. Yoon. Control of island morphology by dynamic coalescence of soft-landed clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 16 :265–269, 2001.
- [172] S. Amoruso, G. Ausanio, C. De Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, and L. Lanotte. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum. *Appl. Surf. Sci.*, 247 :71–75, 2005.
- [173] V. Dureuil. *Croissance et propriétés structurales de nanoparticules de cobalt sur alumine amorphe*. PhD thesis, Paris 7, 2001.
- [174] F. M. Wachi and D. E. Gilmartin. Vapor pressure and heat of vaporization of cobalt. *J. Chem. Phys.*, 57 :4713–4716, 1972.
- [175] N. Bouet. *Croissance de nanoparticules Co_xPt_{100-x} : effets dûs à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2006.

- [176] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottet, and C. Ricolleau. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday discussions*, 138 :375–391, 2008.
- [177] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-dimensional dislocations. i. Static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 205–216, 1949.
- [178] M. Volmer and A. Weber. Nucleus formation in supersaturated systems. *Z. Phys. Chem*, 119, 1926.
- [179] B.R. Bennett, B.V. Shanabrook, P.M. Thibado, L.J. Whitman, and R. Magno. Stranski-krastanov growth of InSb, GaSb, and AlSb on GaAs : structure of the wetting layers. *J. Cryst. Growth*, 175–176, Part 2 :888 – 893, 1997.
- [180] institut-numerique.org.
- [181] www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/SIXS.
- [182] T. Salvan. Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation.
- [183] W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press. Orlando, 1978.
- [184] C. D'Orléans. *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2012.
- [185] François Cabannes. Pyrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur*, 1990.
- [186] Ph. Demont, H. T. Nguyen, and J. F. Sacadura. Influence de l'oxydation et de la rugosité sur les caractéristiques radiatives des aciers inoxydables. *Le Journal de Physique Colloques*, 42 :C1–161, 1981.
- [187] C. Martin and P. Fauchais. Mesure par thermographie infrarouge de l'émissivité de matériaux bons conducteurs de la chaleur. Influence de l'état de surface, de l'oxydation et de la température. *Revue de Physique Appliquée*, 15 :1469–1478, 1980.
- [188] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau. *Nanoalloys : Synthesis, Structure and Properties*. Springer Science and Business Media, 2012.
- [189] F. F. Tao and M. Salmeron. In situ studies of chemistry and structure of materials in reactive environments. *Science*, 331 :171–174, 2011.
- [190] D. Alloyeau, G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau, and C. Ricolleau. Ostwald ripening in nanoalloys : when thermodynamics drives a size-dependent particle composition. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :255901, 2010.
- [191] B. Fultz and J. M. Howe. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [192] J. P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1997.
- [193] P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring. High-resolution transmission electron microscopy-and associated techniques;. *Oxford University Press*, 1 :670, 1989.
- [194] fr.wikipedia.org.

- [195] Z. Li and J. P. W. Roy Luigi Johnston. *"Scanning transmission electron microscopy studies of mono-and bi-metallic nanoclusters"*. *Metal nanoparticles and alloys*. Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [196] D. Belić, R.L. Chantry, Z.Y. Li, and S.A. Brown. Ag-Au nanoclusters : Structure and phase segregation. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :171914, 2011.
- [197] F. Baletto. In *"Metal Clusters and Nanoalloys : From Modeling to Applications"*. Springer, 2013.
- [198] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, and N. Bouet. Probing nanoscale structural and order/disorder phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing. *Phys. Rev. B*, 82 :155453, 2010.
- [199] F. Ferreira-Gomes. Ségrégation du système Ag-Co selon différentes morphologies de nanoalliages, encadré par J. Creuze. Master's thesis, Université Paris-Sud.
- [200] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model. *Philos. Mag. A*, 59 :321–336, 1989.
- [201] F. Ducastelle. Modules élastiques des métaux de transition. *Journal de Physique France*, 31 :1055, 1970.
- [202] M. Briki, J. Creuze, F. Berthier, and B. Legrand. Superficial phase transitions in nanoalloys. In *Solid State Phenomena*, volume 172, pages 658–663, 2011.
- [203] J. Creuze, I. Braems, F. Berthier, C. Mottet, G. Trégliat, and B. Legrand. Model of surface segregation driving forces and their coupling. *Phys. Rev. B*, 78 :075413, 2008.
- [204] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44 :335–341, 1949.
- [205] S. Utsunomiya and C. R. Ewing. Application of high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry, and energy-filtered transmission electron microscopy to the characterization of nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 37 :786–791, 2003.
- [206] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau (ed.). *Nanoalloys : Synthesis, Structure and Properties*. Springer London, 2012.
- [207] P. Andreazza. *"Probing nanoalloy structure and morphology by X-ray scattering methods."*, in *Nanoalloys*. Springer London, 2012.
- [208] R. W. James. *The optical principles of the diffraction of X-rays*. Bell, 1958.
- [209] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2001.
- [210] J. J. Sakurai. *Advanced quantum mechanics*. Addison Wesley, Reading, 1967.
- [211] P. M. Bergstrom, L. Kissel, R. H. Pratt, and A. Costescu. Investigation of the angle dependence of the photon-atom anomalous scattering factors. *Acta Crystallogr., Sect. A : Found. Crystallogr.*, 53 :7–14, 1997.
- [212] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of X-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39 :125, 1967.

- [213] J. L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, and J. F. Berar. Resonant diffraction. *Chem. Rev.*, 101 :1843–1868, 2001.
- [214] The Center for X-ray Optics. The atomic scattering factor files : http://henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html.
- [215] A. J. C. Wilson and E. Prince. *International tables for crystallography volume C, Mathematical, physical and chemical tables, 2 edition*. International Union of Crystallography, 1999.
- [216] J. Coraux. *Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006.
- [217] D. Bazin, L. Guzzi, and J. Lynch. Anomalous wide angle X-ray scattering (AWAXS) and heterogeneous catalysts. *Appl. Catal., A*, 226 :87–113, 2002.
- [218] S. Sasaki. *Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman's method*. National Laboratory for High Energy Physics, 1989.
- [219] J. C. de Lima, C. M. Poffo, S. M. Souza, K. D. Machado, D. M. Trichês, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi. Modeling the amorphous structure of mechanically alloyed Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ using anomalous wide-angle X-ray scattering and reverse Monte Carlo simulation. *Physica B : Condensed Matter*, 424 :60–68, 2013.
- [220] I. J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch, and G. N. George. Diffraction anomalous fine structure : a new technique for probing local atomic environment. *Journal of the American Chemical Society*, 115 :6302–6311, 1993.
- [221] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Phys. Rev. B*, 30 :5596–5610, 1984.
- [222] M. M. Benfatto and S. Della Longa. Geometrical fitting of experimental XANES spectra by a full multiple-scattering procedure. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 :1087–1094, 2001.
- [223] D. C. Bazin, D. A. Sayers, and J. J. Rehr. Comparison between X-ray absorption spectroscopy, anomalous wide angle X-ray scattering, anomalous small angle X-ray scattering, and diffraction anomalous fine structure techniques applied to nanometer-scale metallic clusters. *J. Phys. Chem. B*, 101 :11040–11050, 1997.
- [224] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions : Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 :181 – 342, 1993.
- [225] M. Born and E. Wolf. Interference and diffraction with partially coherent light. *Principles of optics*, 6 :491–555, 1993.
- [226] R. Guinebretière. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure*. Lavoisier, 2006.
- [227] A. Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Corporation, 1994.
- [228] L. S. Zevin and G. Kimmel. *Quantitative X-ray diffractometry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [229] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>.

- [230] B. D. Hall, D. Zanchet, and D. Ugarte. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *J. Appl. Crystallogr.*, 33 :1335–1341, 2000.
- [231] K. Koga, H. Takeo, T. Ikeda, and K. Ohshima. In situ grazing-incidence X-ray-diffraction and electron-microscopic studies of small gold clusters. *Phys. Rev. B*, 57 :4053–4062, 1998.
- [232] C. Mottet. *Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille 2, 1997.
- [233] C. Mottet, G. Tréglia, and B. Legrand. Theoretical investigation of chemical and morphological ordering in $\text{Pd}_c\text{Cu}_{1-c}$ clusters. *Phys. Rev. B*, 66 :045413, 2002.
- [234] M. G. Samant, G. Bergeret, G. Meitzner, P. Gallezot, and M. Boudart. Anomalous wide-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy of supported platinum-molybdenum bimetallic clusters. 2. atomic and electronic structure. *J. Phys. Chem*, 92 :3547–3554, 1988.
- [235] I. Guillon, C. Servant, and O. Lyon. Phase transformations in Co-Cu-Ni alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 7 :46–50, 2005.
- [236] G. M. Chow, W. C. Goh, Y. K. Hwu, T. S. Cho, J. H. Je, H. H. Lee, H. C. Kang, D. Y. Noh, C. K. Lin, and W. D. Chang. Structure determination of nanostructured Ni-Co films by anomalous X-ray scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :2503–2505, 1999.
- [237] R. Revel, D. Bazin, E. Elkaim, Y. Kihn, and H. Dexpert. An in situ study using anomalous wide-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy of the catalytic system ZnAl_2O_4 supported on alumina. *J. Phys. Chem. B*, 104 :9828–9835, 2000.
- [238] F. Leroy, G. Renaud, A. Létoublon, and R. Lazzari. Growth of Co on Au(111) studied by multiwavelength anomalous grazing-incidence small-angle X-ray scattering : From ordered nanostructures to percolated thin films and nanopillars. *Phys. Rev. B*, 77 :235429, 2008.
- [239] J. R. Helliwell. *Macromolecular crystallography with synchrotron radiation*. Cambridge University Press, 2005.
- [240] W. A. Hendrickson. Maturation of MAD phasing for the determination of macromolecular structures. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 :845–851, 1999.
- [241] A. Jablonska, A. Burian, Th. Metzger, D. LeBolloc'h, M. Hamilton, and D. Raoux. Differential anomalous X-ray scattering studies of amorphous In-Se. *J. Alloys Compd.*, 401 :41–45, 2005.
- [242] U. S. Jeng, Y. H. Lai, H. S. Sheu, J. F. Lee, Y. S. Sun, W. T. Chuang, Y. S. Huang, and D. G. Liu. Anomalous small-and wide-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy for Pt and Pt-Ru nanoparticles. *J. Appl. Crystallogr.*, 40 :418–422, 2007.
- [243] C. J. Sparks G. Materlik and K. Fischer. *Resonant Anomalous X-ray Scattering : Theory and Applications*. North-Holland, Amsterdam, 1994.
- [244] K. Hestroffer. *Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d'hétérostructures filaires de GaN/AlN*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [245] A. Guinier and G. Fournet. *Small Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, NY, 1955.
- [246] R. Lazzari. IsGISAXS : a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands. *J. Appl. Crystallogr.*, 35 :406–421, 2002.
- [247] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering. *Surf. Sci. Reports*, 64 :255–380, 2009.

- [248] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, et al. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 300 :1416–1419, 2003.
- [249] R. Lazzari, G. Renaud, J. Jupille, and F. Leroy. Self-similarity during growth of the Au/TiO₂ (110) model catalyst as seen by the scattering of X-rays at grazing-angle incidence. *Phys. Rev. B*, 76 :125412, 2007.
- [250] D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, M. Jaouen, and O. Lyon. Grazing incidence small-angle X-ray scattering of BN-Fe and BN-Ag nanocomposite films obtained by cosputtering and multilayer deposition techniques. *J. Appl. Crystallogr.*, 36 :430–434, 2003.
- [251] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of X rays. *Phys. Rev.*, 131 :2010–2013, 1963.
- [252] T. R. Welberry, G. H. Miller, and C. E. Carroll. Paracrystals and growth-disorder models. *Acta Crystallographica Section A*, 36 :921–929, 1980.
- [253] D. Babonneau. FitGISAXS : software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR pro. *J. Appl. Crystallogr.*, 43 :929–936, 2010.
- [254] J. Sólyom. *Fundamentals of the Physics of Solids, Volume 1 : Structure and Dynamics* ;. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2007.
- [255] M. Bessière. Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages. *Le Journal de Physique IV*, 6 :C4–511, 1996.
- [256] F. Baudalet, R. Belkhou, V. Briois, A. Coati, P. Dumas, et al. Soleil a new powerful tool for materials science. *Oil & Gas Science and Technology*, 60 :849–874, 2005.
- [257] www.synchrotron-soleil.fr.
- [258] H. D. Bilderback, P. Elleaume, and E. Weckert. Review of third and next generation synchrotron light sources. *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, 38 :S773, 2005.
- [259] M. Garel, D. Babonneau, A. Boule, F. Pailloux, A. Coati, Y. Garreau, A. Ramos, and H. C. N. Tolentino. Self-organized ultrathin FePt nanowires produced by glancing-angle ion-beam codeposition on rippled alumina surfaces. *Nanoscale*, 7 :1437–1445, 2015.
- [260] A. Wilson. *Suivi par STM et GIXD de nanoparticules Au-Cu/TiO₂ (110) : de leur nucléation à leur évolution sous gaz réactifs*. PhD thesis, Paris 6, 2014.
- [261] M. Sauvage-Simkin, A. Coati, Y. Garreau, A. Vlad, Ka. Müller, A. Bendounan, and A. Kara. In-depth atomic structure of the pentacene/Cu(110) interface in the monolayer coverage regime : Theory and X-ray diffraction results. *J. Phys. Chem. C*, 118 :27815–27822, 2014.
- [262] N. Decorde, N. M. Sangeetha, B. Viallet, G. Viau, J. Grisolia, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, and L. Ressler. Small angle X-ray scattering coupled with in situ electromechanical probing of nanoparticle-based resistive strain gauges. *Nanoscale*, 6 :15107–15116, 2014.
- [263] A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, and R. F. Boehme. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended X-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 37 :2450–2464, 1988.
- [264] B. Watts. Calculation of the Kramers-Kronig transform of X-ray spectra by a piecewise Laurent polynomial method. *Opt. Express*, 22(19) :23628–23639, 2014.

- [265] R. G. Munro. Reliability of partial structure factors determined by anomalous dispersion of X-rays. *Phys. Rev. B*, 25 :5037, 1982.
- [266] A. Balerna, L. Liotta, A. Longo, A. Martorana, C. Meneghini, S. Mobilio, and G. Pipitone. Structural characterization of pumice-supported silver-palladium metal clusters by means of XAFS and AWAXS. *EPJ D*, 7 :89–97, 1999.
- [267] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M. D. Appay, P. Beaunier, and A. Davidson. Crystallization of β -MnO₂ nanowires in the pores of SBA-15 silicas : in situ investigation using synchrotron radiation. *Chem. Mater.*, 16 :1813–1821, 2004.
- [268] Y-H Lai, Y-S Sun, U-S Jeng, J-M Lin, T-L Lin, H-S Sheu, W-T Chuang, Y-S Huang, C-H Hsu, M-T Lee, et al. An instrument for time-resolved and anomalous simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering (SWAXS) at NSRRC. *J. Appl. Crystallogr.*, 39 :871–877, 2006.
- [269] G. Fournet. Étude de la loi de Vegard. *J. Phys. Radium*, 14 :374–380, 1953.
- [270] V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Trégia, and B. Legrand. Site segregation in size-mismatched nanoalloys : application to Cu-Ag. *Surf. Sci.*, 600 :5011–5020, 2006.
- [271] F. Berthier, A. Tadjine, and B. Legrand. Ageing of out-of-equilibrium nanoalloys by a kinetic mean-field approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015.
- [272] A. C. Ngandjong. *Modélisation structurale des clusters d’alliages supportés : effet du support de silice et effet de taille*. PhD thesis, Université d’Orléans, 2015.

Asseline LEMOINE

Organisation et ségrégation lors de la formation de nanoalliages d'AgCo étudiés par diffusion aux petits et aux grands angles et effet anomal

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les rôles de la taille, de la composition et de la cinétique de croissance sur la morphologie, la structure, et l'état de mélange de l'argent et du cobalt dans des nanoparticules bimétalliques supportées AgCo. Dans ce but, des mesures in-situ et en temps réel par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles en géométrie d'incidence rasante, et en condition anormale, ont été effectuées au cours de la croissance des nanoparticules AgCo dans des conditions de dépôt simultané ou successif des métaux. Des recuits ont ensuite été réalisés afin d'étudier la stabilité des structures obtenues à température ambiante, et d'observer d'éventuelles transitions activées thermiquement. Pour l'ensemble des modes de dépôt, les nanoparticules (dans une gamme de taille comprise entre 2 et 7nm) présentent une configuration chimique ségrégée. Pour des dépôts successifs de Co puis d'Ag, les nanoparticules sont constituées d'un (ou plusieurs) domaine(s) d'Ag juxtaposé(s) à un domaine de Co, tandis que pour un dépôt d'Ag puis de Co les particules présentent une configuration de type cœur-coquille (Co-Ag). Pour les dépôts simultanés, la configuration cœur-coquille est obtenue à très faible composition en Ag ($\leq 20\%$), au-delà la configuration multidomaines monométalliques est observée. Quelle que soit la configuration initiale, le recuit conduit à une séparation de phase des métaux sous forme de particules Janus et à des réorganisations structurales.

Mots clés : nanoparticule, AgCo, cœur-coquille, Janus, GIWAXS, GISAXS, diffusion anormale

Organization and segregation during the growth of AgCo nanoalloys studied by small and wide angle scattering and anomalous effect

The aim of this work is to study the role of size, composition and growth kinetic conditions on the morphology, the structure and the chemical configuration of AgCo bimetallic supported nanoparticles. Thus, in-situ and in real-time anomalous grazing incidence small and wide angle X-ray scattering measurements were performed during AgCo nanoparticles growth. Two types of growth conditions were studied : simultaneous or successive deposition of the two metals. Samples were also annealed to study the stability of the structures observed at room temperature, and to investigate if structural transitions occur due to thermal activation. For all kind of deposition modes, the nanoparticles (in a size range between 2 and 7 nm) exhibit a segregated chemical configuration. For the deposition of Co followed by Ag deposition, the nanoparticles are constituted of one (or several) Ag domain(s) juxtaposed with a Co domain, whereas for Ag deposition followed by Co deposition, the nanoparticles present a (Co-Ag) core-shell configuration. For simultaneous depositions and Ag poor compositions ($\leq 20\%$), the core-shell configuration is obtained. For richer compositions, the multidomain configuration is observed. Whatever the initial configuration, annealing leads to a phase separation of the two metals towards Janus particles and some structural reorganizations occur.

Keywords : nanoparticle, AgCo, core-shell, Janus, GIWAXS, GISAXS, anomalous scattering



ICMN : CNRS - Université d'Orléans
1b rue de la Férollerie, CS 40059,
45071 Orléans cedex 2
Synchrotron SOLEIL : L'Orme des
Merisiers, 91190 Saint-Aubin

